

SÉRIE : B
N° D'ORDRE : 208
N° DE SÉRIE : 126

THÈSE

présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le grade de Docteur es-Sciences Physiques

par

Gilles FONTENEAU

Synthèse et étude de nouveaux composés de
l'uranium aux degrés d'oxydation III, IV, VI.

Soutenue le 23 avril 1975 devant la Commission d'Examen

MM. J. PRIGENT

Professeur

Président

R. ROHMER

Professeur

J. FLAHAUT

Professeur

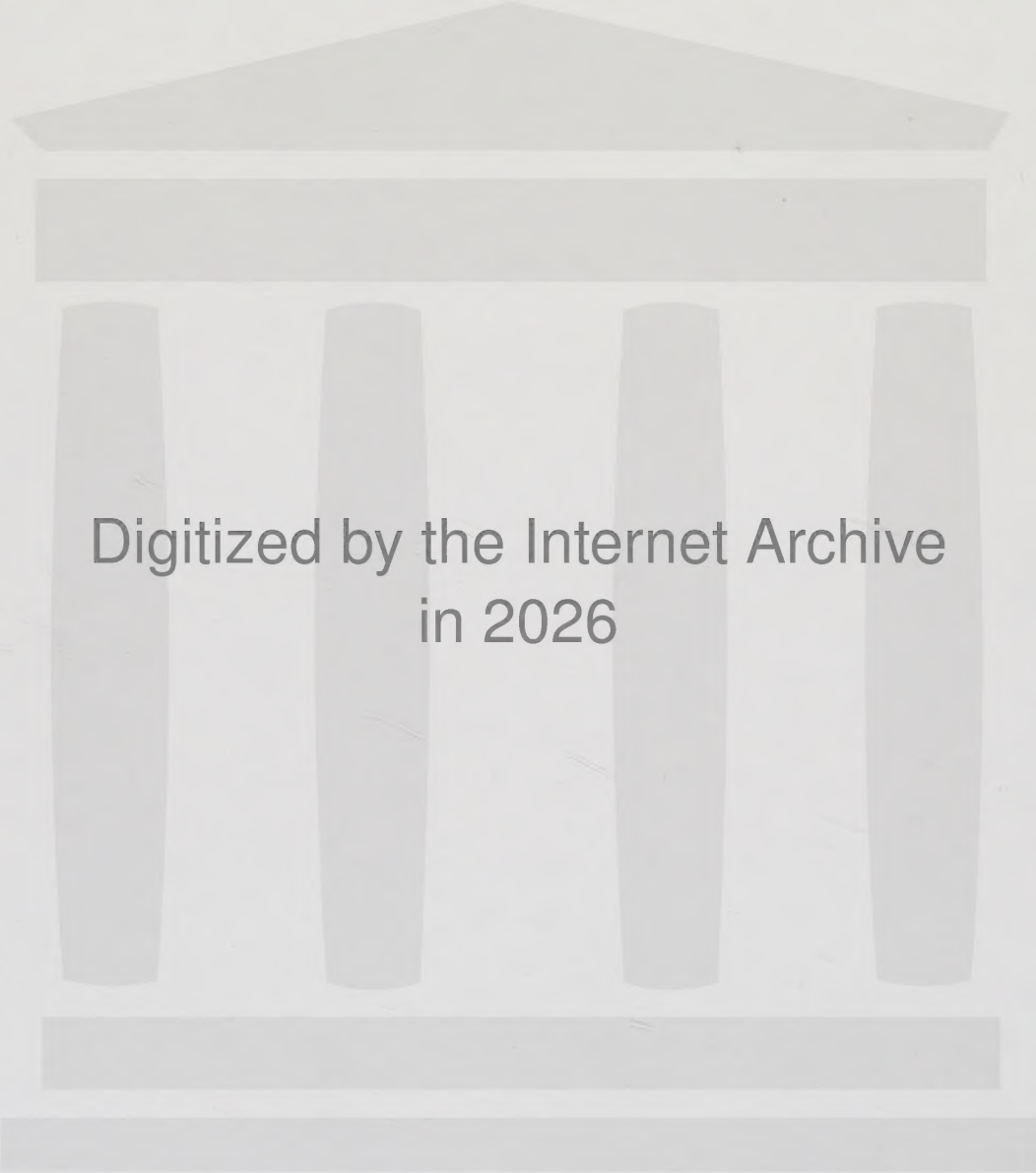
J. LANG

Professeur

J. LUCAS

Professeur

Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553611_0011

SÉRIE : B

N° D'ORDRE : 208

N° DE SÉRIE : 126

THÈSE

présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le grade de Docteur es-Sciences Physiques

par

Gilles FONTENEAU

Synthèse et étude de nouveaux composés de
l'uranium aux degrés d'oxydation III, IV, VI.

Soutenue le 23 avril 1975 devant la Commission d'Examen

MM. J. PRIGENT

Professeur

Président

R. ROHMER

Professeur

J. FLAHAUT

Professeur

J. LANG

Professeur

J. LUCAS

Professeur

Examineurs

UNIVERSITE DE RENNES

U.E.R. SCIENCES ET PHILOSOPHIE

Doyens Honoraires

M. MILON Y.
M. TREHIN R.
M. SCHMITT M.
M. LE MOAL H.
M. MARTIN Y.
M. BOCLE J.

Professeurs Honoraires

M. FREYMANN R.
M. HAGENE P.
M. ROHMER R.
M. TREHIN R.
M. SALMON - LEGAGNEUR F.
M. des ABBAYES H.
M. MILON Y.

Maîtres de Conférences Honoraires

M. GRILLET L.
M. LECRECQ A.

Mathématiques

Professeurs

M. GUERINDON Jean
M. METIVIER Michel
M. GIORGIUTTI Italo
M. TOUGERON Jean-Claude
M. MIGNOT Alain
M. HOUDEBINE Jean
M. KEANE Michaël
M. BOULAYE Guy

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

M. BERTHELOT Pierre
M. BREEN Lawrence
M. CAMUS Jacques
M. CONZE Pierre
M. FERRAND Daniel
M. GUIVARC'H Yves
M. LE GOUPIL Jean
M. LERMAN Israël
M. NEDELEC Jean-Claude
M. TRILLING Laurent
M. VERJUS Jean-Pierre

Physique

M. VACHER Michel
M. VIGNERON Léopold
M. LE BOT Jean
Mme ROBIN née SALOMOND
M. ROBIN Stéphane
M. LE MONTAGNER Serge
M. MEVEL Jean-Yves
M. MEINNEL Jean
M. REGENSTREIF Edouard
M. BRUN Pierre
M. LE ROUX Emile
M. DUBOST Gérard
M. ARQUES Pierre-Yves
M. HAEUSLER Claude
M. NUSIMOVICI Michel

M. GUIDINI J.
M. DECAMPS E.A.

Professeurs

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

Chimie

M. VENE Jean
M. LE MOAL Henri
M. LEVAS E.
M. PELTIER Daniel
M. PRIGENT J.
M. FOUCAUD André
M. LANG Jean
M. CARRIE R.
M. GUERILLOT Claude-Roger
M. KERFANTO Michel (E.N.S.C.R.)
M. DABARD René
M. GRANDJEAN Daniel
M. LUCAS Jacques
M. MARTIN Guy

M. TALLEC André

Chimie Biologique

M. JOUAN Pierre
M. DUVAL Jacques

Géologie

M. COGNE Jean
Mlle DURAND Suzanne
M. BOILLOT Gilbert

M. HAMEURT Jean-Marie
M. LARDEUX Hubert

Zoologie

M. RICHARD Gaston
M. MAILLET Pierre
M. RAZET Pierre
M. FOLLIOU Roger
M. ALLEGRET Paul
M. MANIEY Jacques
M. JOLY Jean-Marie
M. LEFEUVRE J.C.

M. CALLEC Jean-Jacques

Botanique

M. VILLERET Serge
M. CLAUSTRES Georges
Mlle GOAS Gabrielle
Mlle GOAS Marie
Mme LEMOINE Cécile

M. TOUFFET Jean

Philosophie

M. ORTIGUES Edmond

M. JACQUES Francis
M. BEYSSADE Jean-Marie

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Minérale D de l'Université de RENNES, sous la direction de Monsieur le Professeur J. LUCAS. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Monsieur le Professeur J. PRIGENT a bien voulu accepter de présider mon Jury de Thèse. Je l'en remercie vivement.

Je me permets d'exprimer mes très respectueux remerciements à Monsieur le Professeur R. ROHMER de l'Université de STRASBOURG, qui m'a fait l'honneur de me parrainer auprès du C.N.R.S.

Monsieur J. FLAHAUT, Professeur à la Faculté des Sciences Pharmaceutiques de PARIS et Monsieur J. LANG, Professeur à l'Université de RENNES ont bien voulu me faire l'honneur de participer à mon jury de thèse. Je les prie de bien vouloir agréer l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

J'associe dans une même pensée amicale toute l'équipe du laboratoire pour l'esprit de camaraderie dont elle a toujours fait preuve. Je remercie particulièrement Messieurs H. L'HELGOUALCH et G. DENES pour leur aide efficace.

S O M M A I R E

INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE - COMBINAISONS FLUOREES DE ZIRCONIUM ET D'URANIUM TRIVALENT

Introduction

I - Préparation de UZrF_7

II - Données cristallographiques

III - Oxydation de UZrF_7

IV - Le système UZrF_7 - ZrF_4

V - Etude de $\text{UZr}_2\text{F}_{11}$ et de la solution solide $\text{U}_{1-x}\text{ZrF}_{7-3x}$

VI - Oxydation de $\text{UZr}_2\text{F}_{11}$ et de la solution solide $\text{U}_{1-x}\text{ZrF}_{7-3x}$ avec
 $0,5 < x < 0,66$

VII - Etude magnétique

Conclusion

DEUXIEME PARTIE - ETUDE DE SYSTEMES CONTENANT DE L'URANIUM TETRAVALENT

CHAPITRE I - LES SYSTEMES LnF_3 - UF_4

Introduction

I - Préparation

II - Résultats expérimentaux

- III - Données cristallographiques
- IV - Essai d'obtention de monocristaux - Stabilité thermique
- V - Etude magnétique
- Conclusion

CHAPITRE II - COMBINAISONS OXYFLUOREES DE THORIUM ET D'URANIUM IV

Introduction

I - Le système $\text{ThO}_2\text{-UF}_4$

II - Le système $\text{ThOF}_2\text{-(UOF}_2\text{)}$

1°) La solution solide $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{OF}_2$

2°) Evolution du système pour $x > 0,20$

3°) Mécanisme réactionnel au-delà de la composition $x = 0,20$

III - Le ternaire $\text{ThO}_2\text{-UO}_2\text{-UF}_4$

1°) La solution solide $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$

2°) Le système $\text{ThO}_2\text{-UO}_2\text{-UF}_4$

Conclusion

TROISIEME PARTIE - ETUDE DE COMPOSES CONTENANT DE L'URANIUM HEXAVALENT

CHAPITRE I - L'OXYFLUORURE $\text{CaU}_2\text{O}_6\text{F}_2$

Introduction

I - Préparation - Caractérisation

II - Caractérisation structurale

III - Discussion

IV - Etude infrarouge

Conclusion

CHAPITRE II - LES URANATES DE SODIUM ET DE LANTHANIDES

Introduction

I - L'uranate de sodium et de lanthane LaNaU_2O_8

1°) Synthèse

2°) Caractérisation

3°) Détermination structurale

4°) Description de la structure

II - Le système $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7\text{-NaLaU}_2\text{O}_8$

III - Les systèmes avec $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$

1°) Résultats expérimentaux

2°) Etude structurale de quelques phases rhomboédriques

IV - Caractérisation infrarouge

Conclusion

CONCLUSION

ANNEXE - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

BIBLIOGRAPHIE.

I N T R O D U C T I O N

Les derniers éléments du tableau périodique à être suffisamment abondants et pouvant être étudiés sans précautions particulières du fait de leur faible radioactivité sont le thorium et l'uranium.

La cristallogénie de l'uranium est très riche du fait de la pluralité de ses degrés d'oxydation U^{III} , U^{IV} , U^V , U^{VI} , qui permettent de caractériser, à l'état solide, l'uranium dans des polyèdres extrêmement variés. A l'état trivalent, il se comporte comme les terres rares ; à l'état tétravalent, le nombre de ses proches voisins peut être de 7, 8 ou 9. A l'état pentavalent, sa coordinence peut être 6, 7, 8. Le degré d'oxydation 6, très stable, présente à cet égard une plus grande originalité puisqu'à cet état l'uranium se trouve très fréquemment sous forme de cation complexe UO_2^{2+} , qui forme une entité bien définie, même dans l'état solide.

Le thorium a une chimie beaucoup plus limitée, liée à l'existence d'un seul degré d'oxydation stable Th^{4+} , et sa cristallogénie est très voisine de celle de U^{4+} .

Dans ce travail, nous présentons un certain nombre de combinaisons nouvelles, essentiellement oxygénées, oxyfluorées ou fluorées, dans lesquelles nous avons pu engager l'uranium sous les états d'oxydation III, IV, VI. Nous exposerons et discuterons successivement les points suivants :

1°) combinaisons nouvelles contenant l'uranium trivalent : les fluorures UZrF_7 et $\text{UZr}_2\text{F}_{14}$ seront caractérisés sur le plan cristallographique et magnétique ;

2°) la partie relative à l'étude de nouveaux matériaux contenant l'uranium tétravalent sera plus importante et comprendra :

- la synthèse de nouveaux fluorures de terres rares et d'uranium IV : les composés LnUF_7 ;

- l'étude détaillée du système $\text{ThO}_2\text{-UO}_2\text{-UF}_4$ et la mise en évidence d'une solution solide de UF_4 dans ThO_2 .

3°) la dernière partie sera consacrée à un aspect particulier de la cristallographie du cation complexe UO_2^{2+} . Le fluorure d'uranyle UO_2F_2 est constitué de couches neutres UO_2F_2 formées par l'association de cubes déformés UO_2F_6 . L'uranate de calcium CaUO_4 est constitué de couches de même type $\text{UO}_2\text{O}_6^{2+}$ mais chargées ; celles-ci s'associent par des ions Ca^{2+} qui s'insèrent entre les couches. Dans l'étude de ce système $\text{CaUO}_4\text{-UO}_2\text{F}_2$, nous avons mis en évidence une nouvelle phase oxyfluorée de type U_3O_8 , dans laquelle l'uranium est partiellement substitué par le calcium.

Enfin, nous avons isolé une nouvelle famille d'uranates doubles de sodium et de lanthanide, isotype de CaUO_4 , dans laquelle l'uranium occupe des sites 6+2 de symétrie D_{3d} .

PREMIERE PARTIE

COMBINAISONS FLUOREES DE ZIRCONIUM ET D'URANIUM TRIVALENT

INTRODUCTION

Il est bien connu que le degré d'oxydation III de l'uranium est très instable. Dans l'état solide, quelques composés ont été isolés et caractérisés sans ambiguïté. Certaines combinaisons contenant formellement de l'uranium trivalent sont, en fait, semi-métalliques, les électrons de l'uranium étant fortement délocalisés. Il est donc nécessaire d'engager U^{3+} dans un environnement fortement électronégatif si l'on veut stabiliser ce degré d'oxydation instable : la chimie de U^{3+} est donc essentiellement halogénée. Ceci explique, par exemple, que UF_3 et UCl_3 soient les seuls dérivés simples, et que l'on puisse dissoudre UF_3 dans CaF_2 en conservant l'ion U^{3+} . Les sels complexes qui ont été décrits comme contenant U^{3+} sont également peu nombreux : citons $NaUF_4$ (1), K_3UF_6 (2).

Les critères permettant de caractériser avec certitude la présence de U^{III} dans un solide sont assez bien définis : le plus sûr est la distance ligand- U^{III} . Une liaison U^{III} -L est, en général, plus grande de 15 à 20 % que la liaison U^{IV} -L. Si l'on compare la cristallographie de U^{III} et celle des terres rares, on constate que les distances U^{III} -L sont pratiquement identiques à celles de Nd^{3+} -L ou La^{3+} -L.

La couleur de l'ion U^{3+} est également caractéristique, bien que peu d'études aient été effectuées dans ce sens. On peut remarquer que la nature des ligands n'a que peu d'influence sur le spectre d'absorption. Tous les composés connus de U^{III} sont brun-rouges. La seule évolution possible étant $U^{III} \rightarrow U^{IV}$, on peut admettre que le changement de couleur du produit par oxydation est un critère valable de la présence de cet état de valence.

Les mesures magnétiques, par contre, ne permettent guère de trancher : le comportement de spin seul de U^{III} et U^{IV} étant peu probable, le recouvrement observé expérimentalement entre les valeurs des moments magnétiques, pour les dérivés de U^{III} et U^{IV} , semble indiquer une contribution difficile à évaluer des couplages L-S ou J-J.

Récemment, au cours d'une étude systématique des systèmes LnF_3 - ZrF_4 , M. POULAIN a mis en évidence la famille des fluorozirconates de terres rares $LnZrF_7$. Une étude structurale complète de $SmZrF_7$ a été réalisée (3). Nous avons donc essayé d'inclure dans ce nouveau type structural le composé $UZrF_7$ et d'étudier ses propriétés.

I - PREPARATION DE $UZrF_7$

Le fluorozirconate d'uranium trivalent a été préparé par deux méthodes :

1°) Réduction par le zirconium métallique, suivant le schéma :



Le tétrafluorure d'uranium est un produit commercial MERCK, très pur. Le zirconium métallique nous a été fourni par KOCH-LIGHT. Le tétrafluorure de zirconium est un produit commercial que nous avons purifié par sublimation, sous vide, à $800^\circ C$. Les réactions sont effectuées en tubes scellés de nickel ou d'or, sous argon, chauffés vers $800^\circ C$, pendant douze heures, puis trempés. Cette méthode est relativement simple à mettre au point, le zirconium métallique étant très peu oxydable à température ambiante.

2°) Réduction par l'uranium métallique



Cette méthode donne les mêmes résultats que précédemment, mais nécessite l'utilisation d'uranium en poudre pyrophorique, difficile à élaborer et à manipuler.

Les deux méthodes donnent des réactions quantitatives. UZrF_7 se présente sous forme d'une poudre bien cristallisée, de couleur brun-marron.

II - DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

Le diagramme de poudre de UZrF_7 , reproduit sur la figure 1, a été indexé (tableau I) dans le système monoclinique, groupe d'espace P2_1 , par isotypie avec SmZrF_7 dont l'étude structurale a été réalisée (3). Les paramètres de maille, après affinement par moindres carrés, sont donnés dans le tableau II. Sur ce même tableau, nous avons fait figurer les constantes cristallographiques de NdZrF_7 qui est, parmi les fluorozirconates de terres rares, celui dont le volume de maille est le plus proche de UZrF_7 , comme le montre la figure 2 qui représente l'évolution des volumes de maille des fluorozirconates de terres rares en fonction de Z. Le volume de UZrF_7 y figure pour comparaison.

TABLEAU II

UZrF_7	NdZrF_7
$a = 6,100 \text{ (3) } \overset{\circ}{\text{A}}$	$a = 6,202 \text{ (4) } \overset{\circ}{\text{A}}$
$b = 5,833 \text{ (4) } \overset{\circ}{\text{A}}$	$b = 5,772 \text{ (2) } \overset{\circ}{\text{A}}$
$c = 8,436 \text{ (5) } \overset{\circ}{\text{A}}$	$c = 8,365 \text{ (3) } \overset{\circ}{\text{A}}$
$\beta = 102^\circ 69 \text{ (4)}$	$\beta = 103^\circ 08 \text{ (5)}$
$V = 292,81 \overset{\circ}{\text{A}}^3$	$V = 291,74 \overset{\circ}{\text{A}}^3$
$d_{\text{exp}} = 5,40$	
$d_{\text{cal}} = 5,25$	
$Z = 2$	

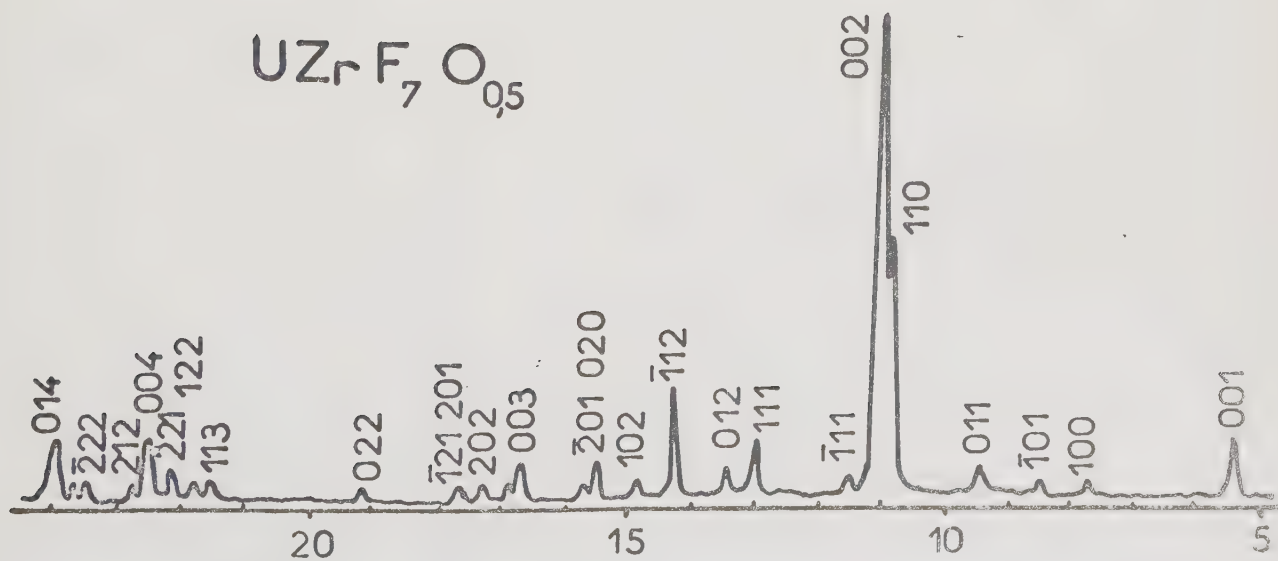
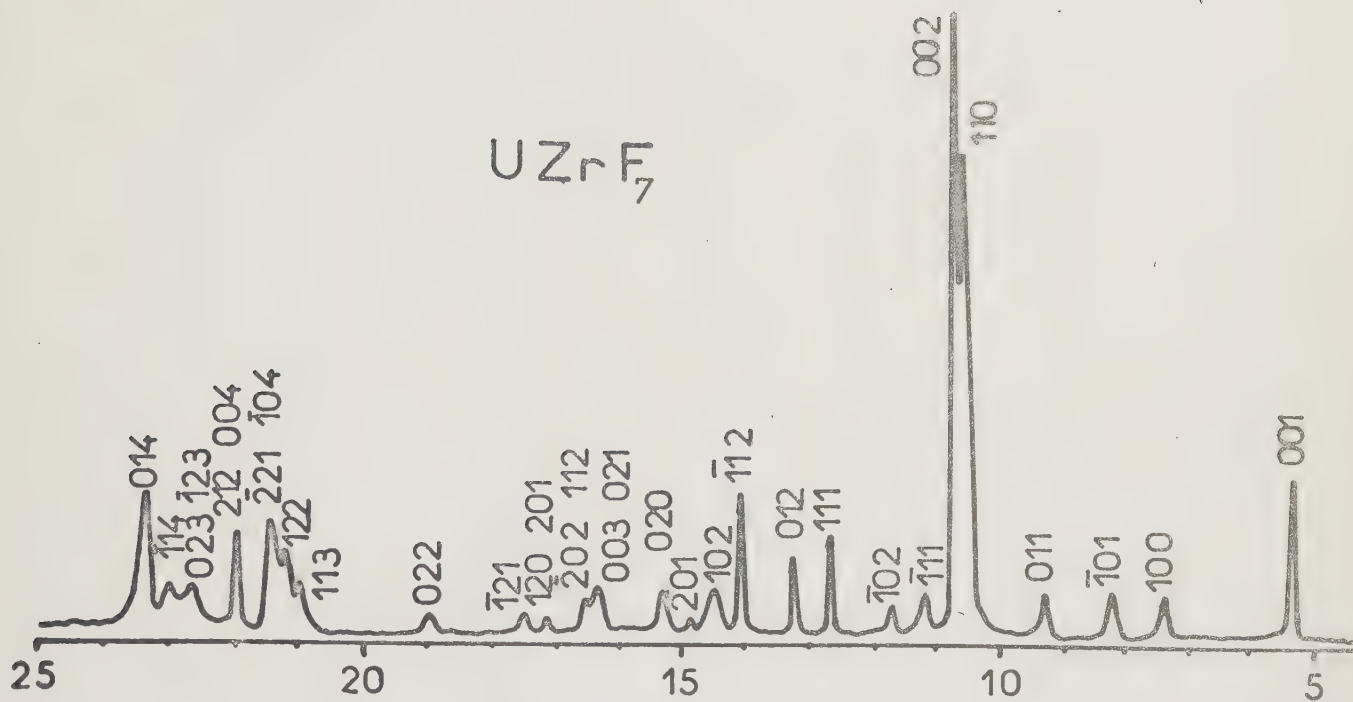


Figure 1

TABLEAU I

hkl	d_{obs}	d_{calc}	I/I ₀
001	8,237	8,230	30
100	5,961	5,951	5
$\bar{1}01$	5,425	5,421	7
011	4,760	4,759	8
110	4,164	4,165	70
002	4,114	4,115	100
$\bar{1}11$	3,976	3,971	10
$\bar{1}02$	3,795	3,798	4
111	3,501	3,506	15
012	3,361	3,362	11
$\bar{1}12$	3,182	3,182	25
102	3,081	3,083	7
$\bar{2}01$	3,016	3,018	3
020	2,918	2,917	9
021 } 003 }	2,745	2,749 2,744 }	7
$\bar{1}12$ } $\bar{2}02$ }	2,711	2,715 2,710 }	5
201 } 120 }	2,619	2,620 2,619 }	2
$\bar{1}21$	2,568	2,568	3
022	2,379	2,379	3
113	2,145	2,145	5
122	2,119	2,118	6
$\bar{2}21$ } $\bar{1}04$ }	2,097	2,097 2,092 }	12
004 } 212 }	2,058	2,058 2,053 }	11
023 } $\bar{1}23$ }	1,996	1,998 1,993 }	7
$\bar{1}14$	1,971	1,970	8
014	1,942	1,941	

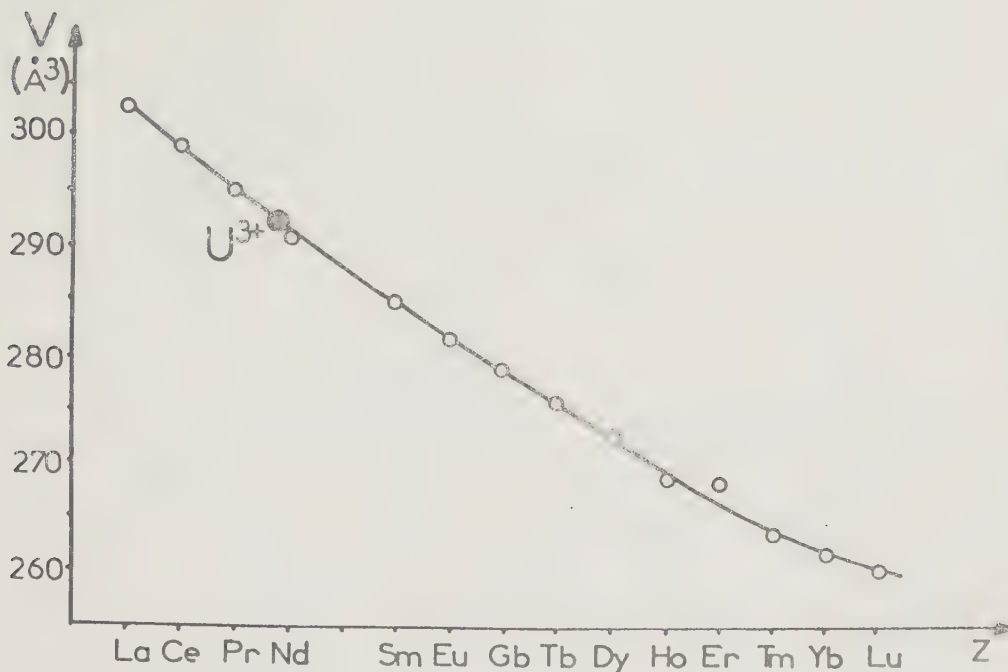


Figure 2

Variation du volume de maille des fluorozirconates de lanthanides en fonction de Z.

On peut donc en conclure que les volumes occupés par Nd^{3+} et U^{3+} sont pratiquement identiques. L'identité de structure électronique f entre Nd^{3+} ($4f^3$) et U^{3+} ($5f^3$) est peut être la cause de cette identité de rayons ioniques. Etant donné l'isotypie de UZrF_7 et SmZrF_7 nous n'avons pas jugé utile d'essayer d'obtenir des monocristaux de UZrF_7 afin de réaliser une étude structurale complète. D'autre part, l'enregistrement des intensités mesurées à partir d'un diagramme de poudre n'aurait donné que trop peu d'informations en regard du nombre de paramètres à affiner.

La structure de UZrF_7 (figures 3 et 4), par analogie avec celle de SmZrF_7 , peut être décrite comme étant formée de bicouches de composition $(\text{ABF}_7)_n$ (figure 5). Ces doubles couches rappellent la structure ReO_3 , et résultent de l'association, dans le plan (a, b), de polyèdres (ZrF_6) et (UF_8) . Ces bicouches s'empilent de telle sorte que les fluors en pointe viennent augmenter la coordinence de l'uranium.

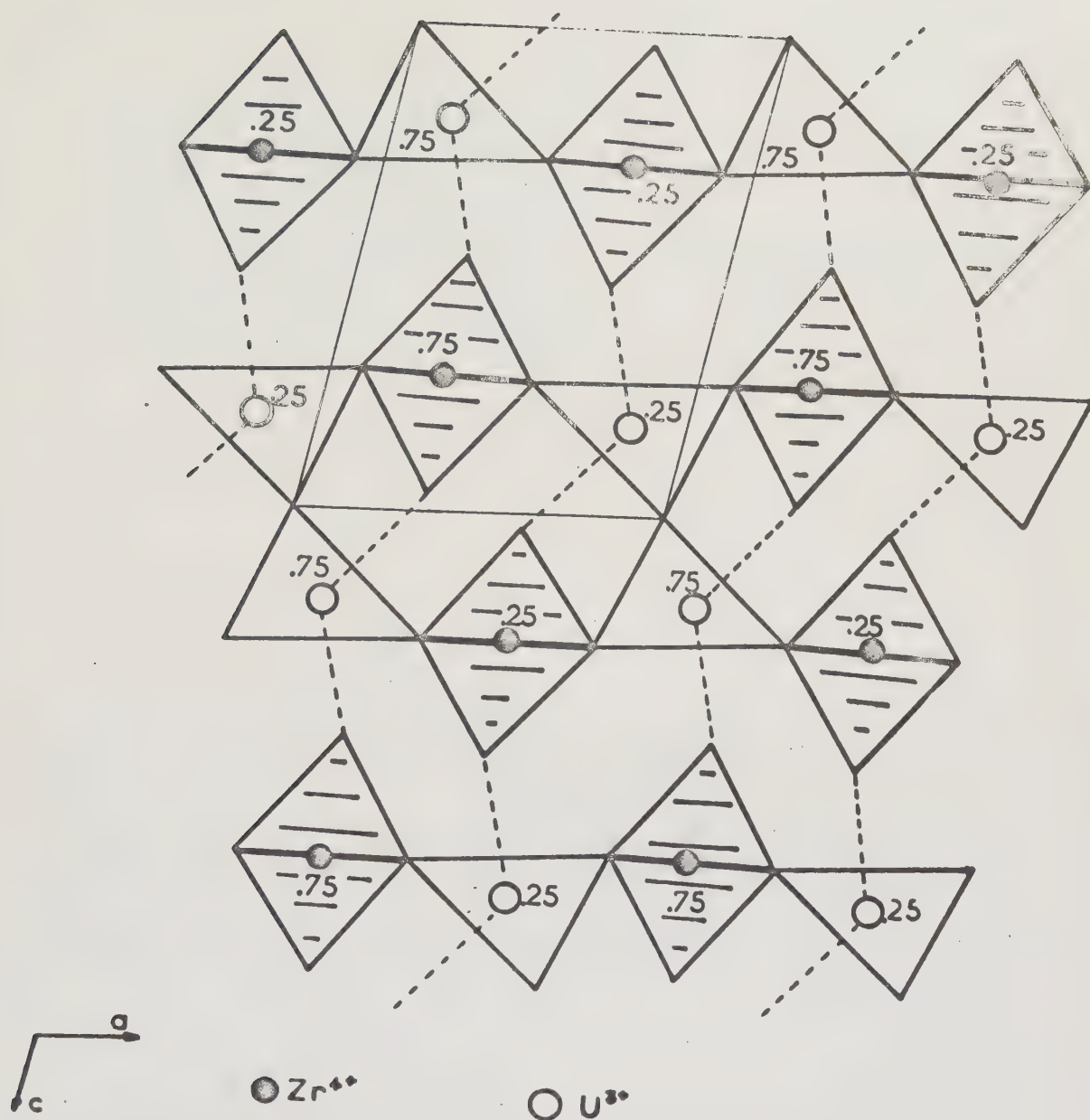


Figure 3.

Représentation schématique de la structure de UZrF_7

Le polyèdre de coordination de l' U^{3+} peut être représenté, soit comme un octaèdre dont un sommet est remplacé par un triangle de fluors (figure 6), soit comme un prisme triangulaire également déformé ayant 2 F^- à l'aplomb des faces latérales. En se référant à l'excellente classification des dérivés fluorés des actinides publiée par R.A. PENNEMAN, R.R. RYAN et A. ROSENZWEIG (4), il semble que UZrF_7 soit le seul composé dans lequel ce type de coordination 8 ait été mis en évidence.

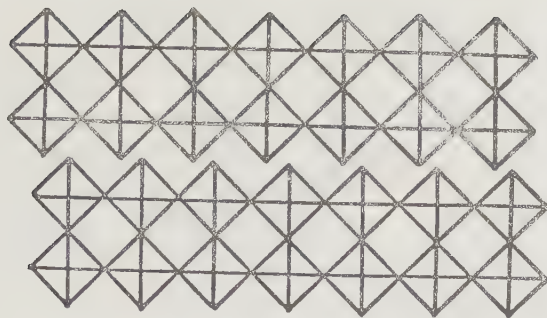


Figure 4

Projection idéalisée suivant
la direction (110)

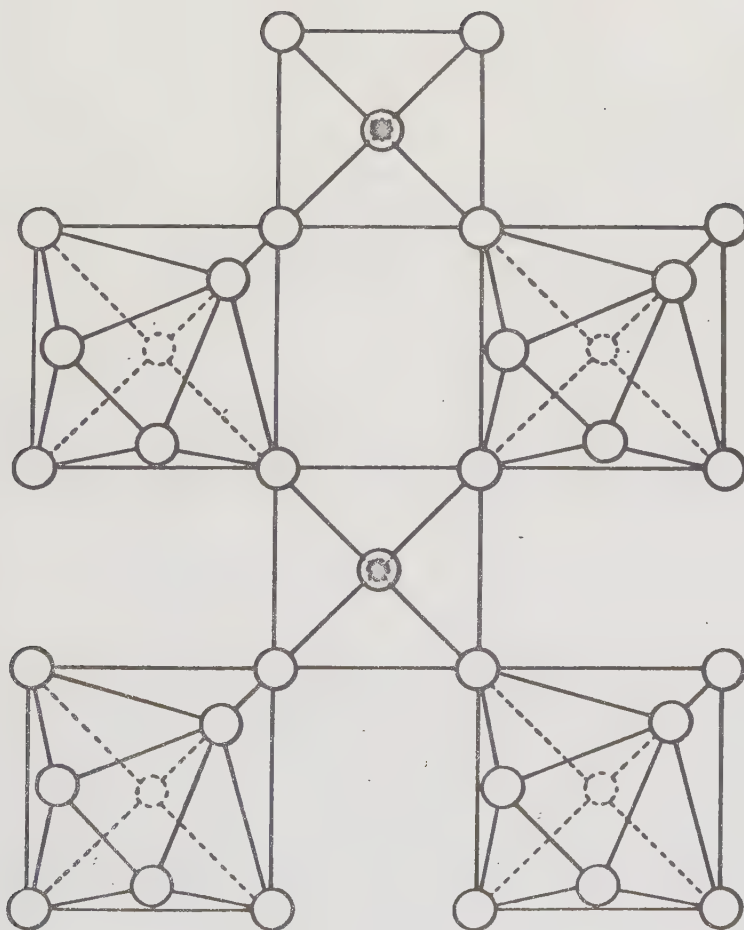


Figure 5

Association des bipolyèdres.
Projection sur le plan (a, b).

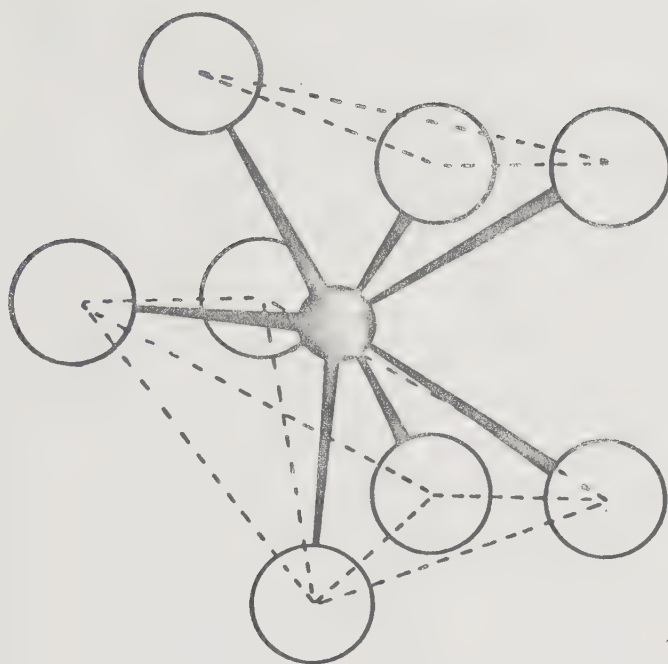


Figure 6

Polyèdres de coordination
de U^{3+}



Récemment, en environnement très voisin de celui de l'uranium trivalent a été mis en évidence dans des composés comme U_3X_5 ($X = S$ ou Se) (5).

III - OXYDATION DE $UZrF_7$

Le fluorozirconate d'uranium $UZrF_7$ s'oxyde lentement à l'air, à la température ambiante. Ceci n'est pas étonnant étant donné le caractère très réducteur de l'ion U^{3+} . La figure 7 montre la prise de poids d'un échantillon de $UZrF_7$ broyé en boîte sous argon, puis abandonné plusieurs semaines à l'air. Cette expérience a été réalisée sur plusieurs échantillons, et, dans tous les cas, la prise de poids expérimentale est inférieure de 5 % à la prise de poids calculée. L'oxydation conduit à un composé de couleur verte caractéristique de la présence de U^{4+} dans le solide. La réaction peut s'écrire :



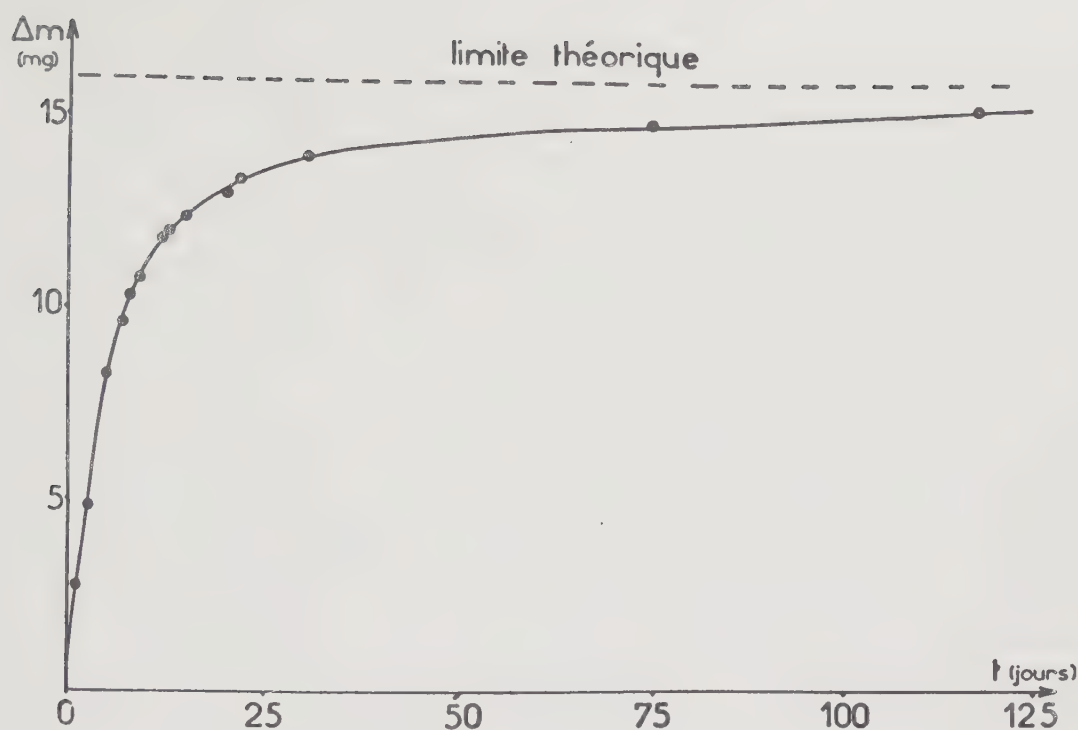


Figure 7

Courbe d'oxydation de UZrF_7 en fonction du temps (pour $2 \cdot 10^{-3}$ moles)

Le passage de $\text{U}^{\text{III}}\text{ZrF}_7$ à $\text{U}^{\text{IV}}\text{ZrF}_7\text{O}_{0,5}$ s'effectue sans changement de la symétrie du réseau (figure 1), mais s'accompagne d'une contraction de la maille. Les constantes cristallographiques de $\text{UZrF}_7\text{O}_{0,5}$ sont données dans le tableau III.

TABLEAU III

$a = 5,860 (3) \text{ \AA}$	$b = 5,774 (6) \text{ \AA}$	$c = 8,251 (4) \text{ \AA}$
$\beta = 102^\circ 50 (4)$	$V_{\text{maille}} = 272,60 \text{ \AA}^3$	
$d_{\text{exp}} = 5,86$	$d_{\text{calc}} = 5,73$	$Z = 2$

Le type structural UZrF_7 , isotype de SmZrF_7 , comportant, à l'intérieur des bicouches, des sites volumineux susceptibles d'accepter des anions en insertion, le mécanisme d'oxydation correspond donc à

l'insertion d'oxygène dans ces sites, et s'accompagne, dans le même temps, du passage $U^{3+} \rightarrow U^{4+}$: cette variation du rayon ionique explique ainsi la contraction importante de la maille. En effet, si l'on compare les volumes de maille de $UZrF_7$ et $UZrF_{7,0,5}$ à ceux des fluorozirconates de terres rares, on constate que l'on trouve des valeurs de rayons ioniques très compatibles avec ceux donnés dans la littérature.

La figure 8 représente la variation du volume de maille des fluorozirconates de lanthanides en fonction du rayon ionique. Nous avons placé sur cette courbe les volumes de maille de $UZrF_7$ et $UZrF_{7,0,5}$. Nous pouvons en déduire :

pour U^{3+} $r_{VIII} = 1,13 \text{ \AA}$ très voisin de celui de Nd^{3+}
 pour U^{4+} $r = 1,03 \text{ \AA}$

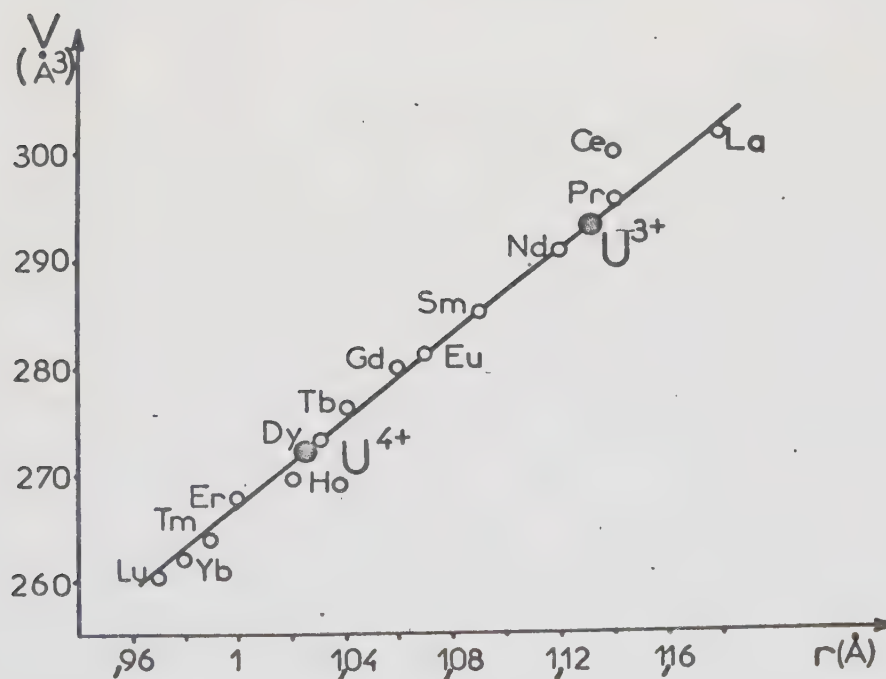


Figure 8

Dans ce cas, on fait une légère approximation puisque la coordinence de l'uranium se trouve légèrement augmentée du fait de l'insertion d'oxygène. PREWITT et SHANNON (6) donnent pour U^{4+} :

$r_{VIII} = 1,00 \text{ \AA}$ $r_{IX} = 1,05 \text{ \AA}$.

IV - LE SYSTEME UZrF_7 - ZrF_4

Un certain nombre d'études menées au laboratoire sur les systèmes LnZrF_7 - ZrF_4 nous ont montré l'existence de domaines d'homogénéité $(\text{LnZr})\text{F}_{7+x}$ correspondant à la dissolution de ZrF_4 dans LnZrF_7 . Nous avons donc étudié le diagramme UZrF_7 - ZrF_4 pour voir comment évolue la maille monoclinique de UZrF_7 et pour vérifier l'existence du composé $\text{UZr}_3\text{F}_{15}$ (1) signalé dans la littérature.

Les mélanges sont chauffés à 820°C en tubes scellés de nickel ou d'or, sous argon, puis trempés. Les résultats sont représentés sur la figure 9.

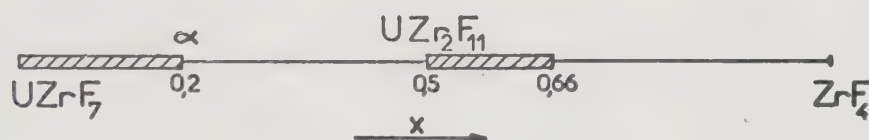


Figure 9

Soit x la fraction molaire de ZrF_4 ; on observe pour :

- $0 < x < 0,2$, une solution solide continue correspondant à la dissolution d'un peu de ZrF_4 dans UZrF_7 . Les variations de paramètres observées dans ce domaine monoclinique sont très faibles ;
- $0,2 < x < 0,5$, un domaine diphasique correspondant à la limite de la solution α de ZrF_4 dans UZrF_7 et à un nouveau composé de formule $\text{UZr}_2\text{F}_{11}$;
- $x = 0,5$, un composé défini $\text{UZr}_2\text{F}_{11}$ que nous étudierons en détail au paragraphe suivant ;
- $0,5 < x < 0,66$, une solution solide continue correspondant à la dissolution de ZrF_4 dans $\text{UZr}_2\text{F}_{11}$;
- $0,66 < x < 1$, un domaine complexe correspondant certainement à un mélange de phases dont il nous a été impossible de préciser la nature dans les conditions où nous avons opéré.

Toutefois, pour $x = 0,66$, nous n'avons pu mettre en évidence le composé $\text{UZr}_3\text{F}_{15}$ dont le diagramme de poudre n'avait d'ailleurs pas été indexé.

V - ETUDE DE $\text{UZr}_2\text{F}_{11}$ ET DE LA SOLUTION SOLIDE $\text{U}_{1-x}\text{ZrF}_{7-3x}$

Pour $x = 0,5$, on obtient un composé défini, de formulation $\text{UZr}_2\text{F}_{11}$, dont le diagramme de rayons X (figure 10) a pu être indexé dans le système monoclinique (tableau IV).

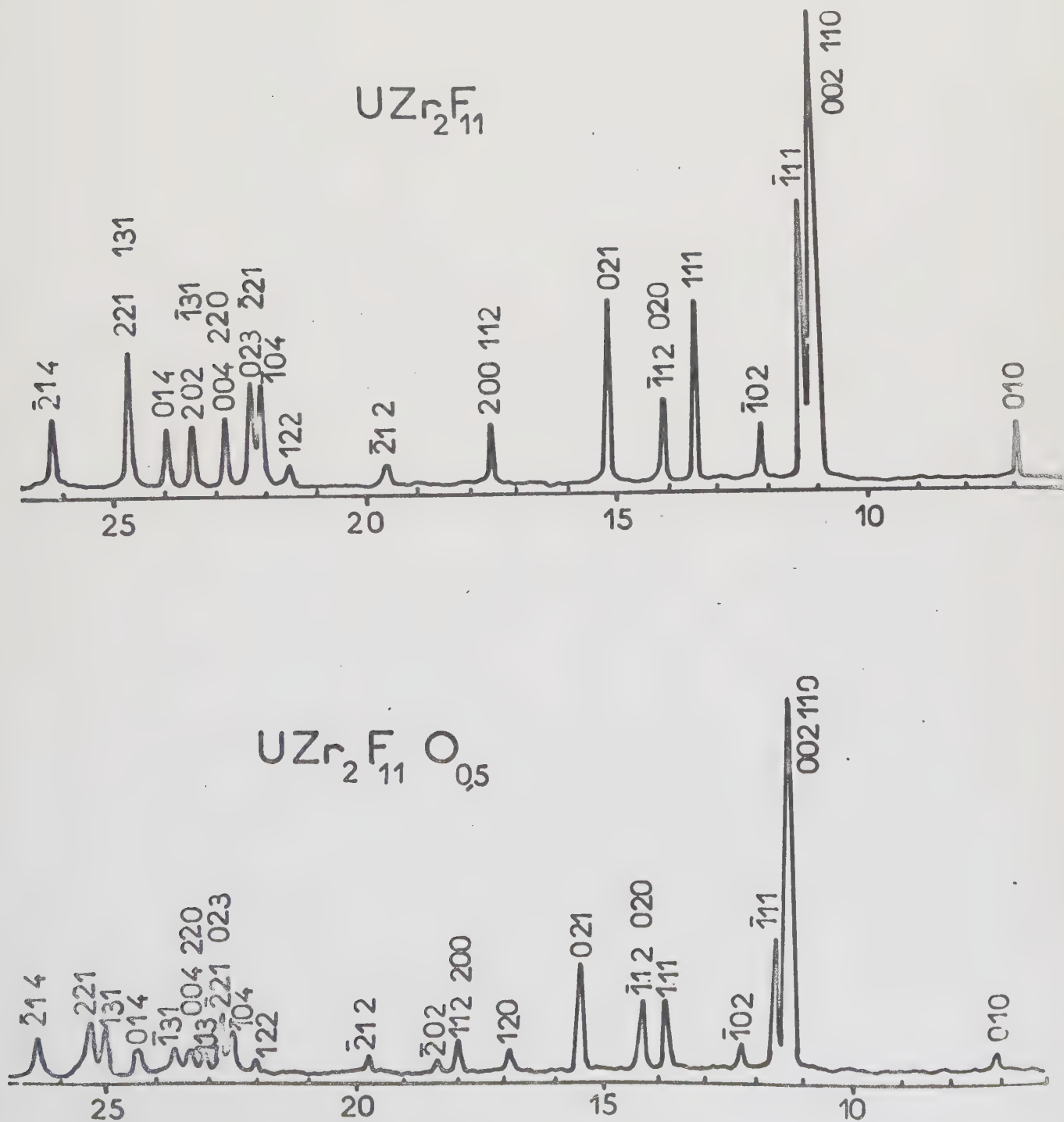


Figure 10

TABLEAU IV

hkl	d_{obs}	d_{calc}	I/I ₀
010	6,334	6,319	5
110 } 002 }	3,979	3,977 3,977	100
$\bar{1}11$	3,893	3,893	25
$\bar{1}02$	3,648	3,644	6
111	3,295	3,295	20
020 } $\bar{1}12$ }	3,156	3,159 3,157	8
021	2,936	2,936	24
112 } 200 }	2,558	2,560 2,559	7
$\bar{2}12$	2,3015	2,302	2
122	2,095	2,096	1
$\bar{1}04$	2,045	2,046	9
023 } $\bar{2}21$ }	2,030	2,031 2,030	19
004 } 220 }	1,987	1,988 1,988	4
$\bar{1}31$ } 202 }	1,933	1,938 1,931	7
014	1,895	1,897	7
131 } 221 }	1,843	1,849 1,842	18
$\bar{2}14$	1,748	1,750	10

Les constantes cristallographiques de $\text{UZr}_2\text{F}_{11}$ sont données dans le tableau V.

TABLEAU V

$a = 5,308 (3) \text{ \AA}$	$b = 6,319 (4) \text{ \AA}$	$c = 8,250 (4) \text{ \AA}$
$\beta = 105^\circ 41 (3)$	$V_{\text{maille}} = 266,81 \text{ \AA}^3$	
$d_{\text{exp}} = 5,20$	$d_{\text{calc}} = 5,22$	$Z = 2$

Le volume de maille de $\text{UZr}_2\text{F}_{11}$ étant très voisin de celui de UZrF_7 , ceci signifie que cette maille doit contenir deux atomes métalliques et 7,33 atomes de fluor. Ceci est d'ailleurs confirmé par les mesures de densité qui indiquent la présence de deux motifs $\text{U}_{0,66}\text{Zr}_{1,33}\text{F}_{7,33}$ par maille. Il est donc concevable de penser que, par rapport à UZrF_7 , les files de Zr suivant l'axe b sont conservées, par contre, les atomes d'uranium sont substitués de façon statistique par les zirconiums en excès. L'absence de raies de surstructure obligeant à doubler ou tripler la maille suivant a, b ou c, indique bien un désordre entre U et Zr.

Ceci conduit à la formule $\text{U}_{0,66}\text{Zr}_{1,33}\text{F}_{7,33}$. La substitution U-Zr sur une file et l'insertion de fluors sont, sans doute, responsables de la légère différence de maille entre UZrF_7 et $\text{UZr}_2\text{F}_{11}$.

Ce composé peut dissoudre du ZrF_4 jusqu'à la composition limite obtenue pour $x = 0,66$. Les variations des volumes de maille sont données sur la figure 11 (courbe a). On constate que le volume de maille décroît lorsque le pourcentage en ZrF_4 augmente. Ceci peut s'expliquer par la différence des rayons ioniques entre U^{3+} et Zr^{4+} , qui est prépondérante par rapport à l'insertion de fluor dans les cages du réseau.

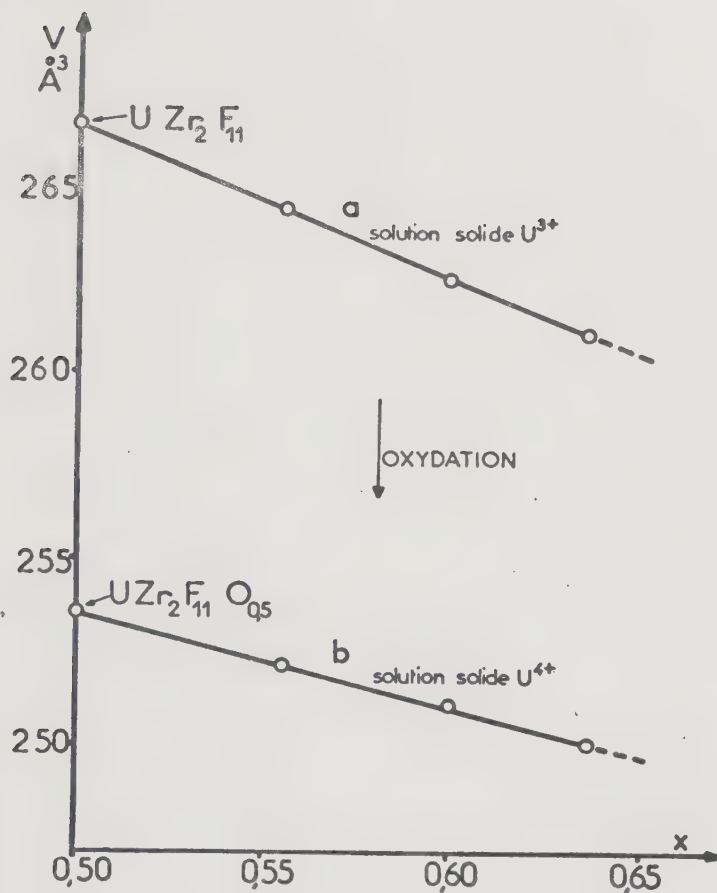


Figure 11

VI - OXYDATION DE $\text{UZr}_2\text{F}_{11}$ ET DE LA SOLUTION SOLIDE $\text{U}_{1-x}\text{ZrF}_{7-3x}$ AVEC
 $0,5 < x < 0,66$

$\text{UZr}_2\text{F}_{11}$ s'oxyde très lentement à l'air, avec diminution des paramètres de la maille, suivant la réaction :



Tous les différents composés de la solution solide s'oxydent aussi à l'air, mais de plus en plus lentement au fur et à mesure que le pourcentage d'uranium diminue. Dans tous les cas, le passage $\text{U}^{3+} \rightarrow \text{U}^{4+}$ s'accompagne d'un changement de couleur allant du brun-rouge au vert et d'une contraction nette de la maille (tableau VI).

La figure 11 représente l'évolution des volumes de maille lors de l'oxydation de $\text{UZr}_2\text{F}_{11}$ et de la solution solide correspondant (courbe b).

TABLEAU VI

x	Phases non oxydées	Phases oxydées
0,50	$a = 5,308 \text{ \AA}$ $b = 6,319 \text{ \AA}$ $c = 8,250 \text{ \AA}$ $\beta = 105^\circ 41$ $V = 266,81 \text{ \AA}^3$	$a = 5,202 \text{ \AA}$ $b = 6,251 \text{ \AA}$ $c = 8,132 \text{ \AA}$ $\beta = 106^\circ 50$ $V = 253,54 \text{ \AA}^3$
0,555	$a = 5,295 \text{ \AA}$ $b = 6,294 \text{ \AA}$ $c = 8,235 \text{ \AA}$ $\beta = 105^\circ 53$ $V = 264,43 \text{ \AA}^3$	$a = 5,182 \text{ \AA}$ $b = 6,246 \text{ \AA}$ $c = 8,126 \text{ \AA}$ $\beta = 106^\circ 60$ $V = 252,05 \text{ \AA}^3$
0,60	$a = 5,283 \text{ \AA}$ $b = 6,283 \text{ \AA}$ $c = 8,212 \text{ \AA}$ $\beta = 105^\circ 61$ $V = 262,50 \text{ \AA}^3$	$a = 5,177 \text{ \AA}$ $b = 6,241 \text{ \AA}$ $c = 8,112 \text{ \AA}$ $\beta = 106^\circ 67$ $V = 251,10 \text{ \AA}^3$
0,636	$a = 5,274 \text{ \AA}$ $b = 6,272 \text{ \AA}$ $c = 8,200 \text{ \AA}$ $\beta = 105^\circ 72$ $V = 261,08 \text{ \AA}^3$	$a = 5,172 \text{ \AA}$ $b = 6,228 \text{ \AA}$ $c = 8,106 \text{ \AA}$ $\beta = 106^\circ 85$ $V = 249,92 \text{ \AA}^3$

VII - ETUDE MAGNETIQUE

Nous avons effectué les mesures de susceptibilité magnétique entre 100° K et 300° K sur les composés UZrF_7 et $\text{UZr}_2\text{F}_{11}$. Les figures 12 et 13 représentent la variation $1/\chi = f(T)$ de ces composés, après correction du diamagnétisme. On constate que les variations de la susceptibilité suivent la loi de Curie-Weiss $\chi = \frac{C}{T + \Delta}$ dans le domaine de température étudié. Nous en avons déduit la valeur du moment magnétique effectif de l'uranium :

$$\begin{array}{lll}
 \mu = 3,80 \pm 0,10 \text{ \AA} & \Delta = 85 \pm 5^\circ \text{ K} & \text{pour } \text{UZrF}_7 \\
 \mu = 3,90 \pm 0,10 \text{ \AA} & \Delta = 101 \pm 5^\circ \text{ K} & \text{pour } \text{UZr}_2\text{F}_{11}
 \end{array}$$

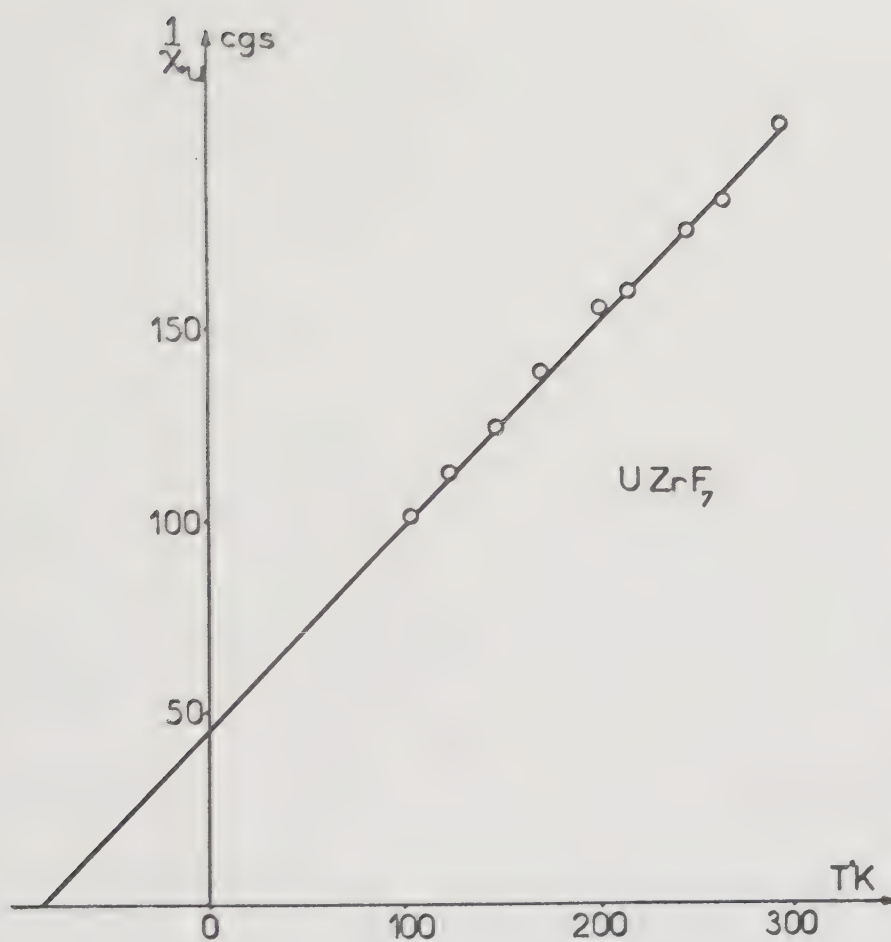


Figure 12

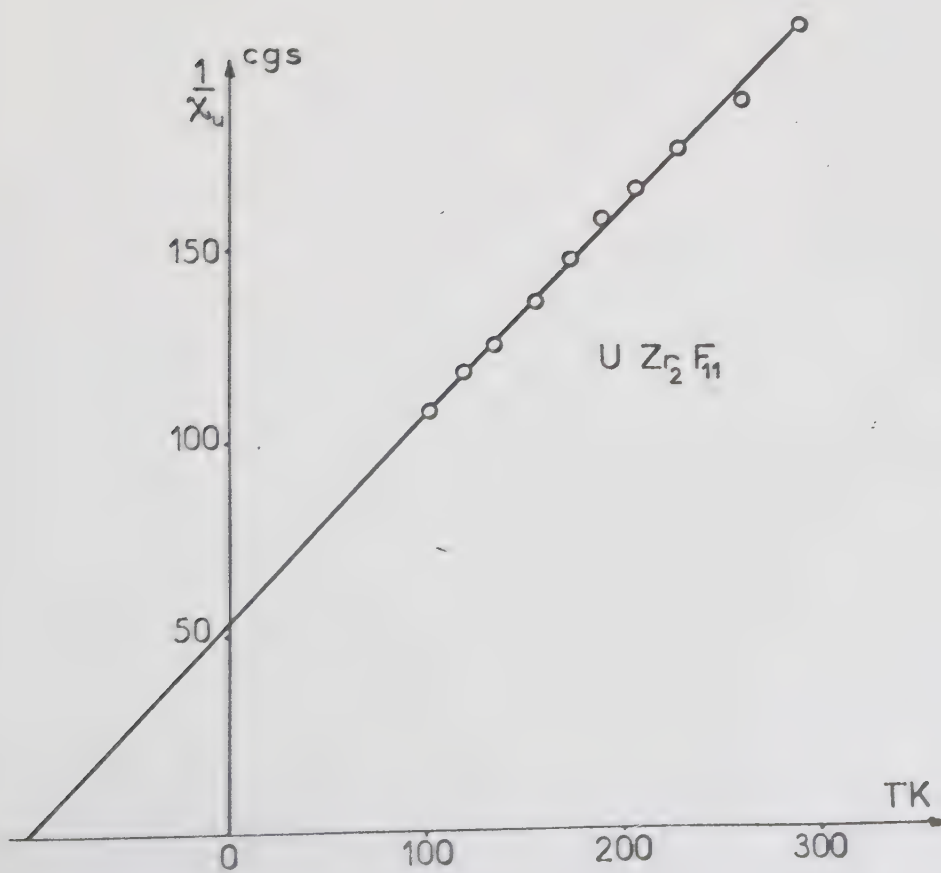


Figure 13

Deux configurations électroniques sont possibles dans le cas de U^{3+} : $5f^3$ et $5f^2 6d^1$. Dans le cas d'un moment de spin seul, la valeur du moment est $3,87 \mu B$ et dans celui d'un couplage L-S les moments magnétiques calculés sont $3,62 \mu B$ pour $5f^3$ et $4,62 \mu B$ pour $5f^2 6d^1$. Les valeurs déterminées pour quelques composés définis de U^{3+} sont, par exemple, pour UF_3 : $\mu = 3,67 \mu B$ (7), et pour UCl_3 : $\mu = 3,76 \mu B$ (8). Nos valeurs sont plus en accord avec un comportement de spin seul, et constituent en effet les valeurs les plus fortes signalées dans la littérature actuellement. Ceci est vraisemblablement dû au champ cristallin particulier agissant sur U^{3+} qui, dans cette matrice, se trouve placé dans un site ponctuel de basse symétrie. En effet, des calculs de plans moyens effectués sur le site de Sm^{3+} dans $SmZrF_7$ (3) n'ont pas permis de mettre en évidence des éléments de symétrie au niveau du polyèdre SmF_8 .

CONCLUSION

Dans cette étude, nous avons mis en évidence deux nouveaux composés de l'uranium trivalent : $UZrF_7$ et UZr_2F_{11} . Le composé $UZrF_7$, isotype de $SmZrF_7$, cristallise dans un système monoclinique où l'uranium trivalent se trouve en coordinence 8. Ces composés s'oxydent lentement à l'air, ainsi que les solutions solides qu'ils forment en dissolvant un peu de ZrF_4 .

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DES SYSTEMES CONTENANT DE

L'URANIUM TETRAVALENT

CHAPITRE I

LES SYSTEMES LnF_3 - UF_4 .

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence un composé de l'uranium trivalent UZrF_7 , isotype des fluorozirconates de lanthanides LnZrF_7 . Etant donné l'isotypie structurale de UF_4 et ZrF_4 qui cristallisent tous les deux dans le système monoclinique (groupe d'espace C2/c), il nous a semblé possible de trouver une certaine analogie dans l'étude comparée des systèmes ZrF_4 - LnF_3 et UF_4 - LnF_3 , et ceci malgré la différence notable des distances moyennes $\text{Zr-F} = 2,00 \text{ \AA}$ et $\text{U-F} = 2,25 \text{ \AA}$.

A notre connaissance, aucun fluorure complexe provenant de la réaction entre un fluorure de terre rare et le tétrafluorure d'uranium n'a été signalé.

I - PREPARATION

Les réactions UF_4 - LnF_3 sont effectuées en tubes scellés de nickel ou de platine, sous argon. Les tubes sont portés à 1000°C , pendant quelques heures, puis trempés rapidement dans l'eau.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'étude systématique nous a permis de distinguer deux types de réaction.

1°) quand le lanthanide est une terre rare légère, c'est-à-dire du lanthane au terbium, aucune réaction n'a pu être décelée. Le système est diphasique dans tout le domaine, et correspond à un mélange $\text{LnF}_3 + \text{UF}_4$;

2°) quand le lanthanide est une terre rare lourde, c'est-à-dire du dysprosium au lutécium et l'yttrium, de nouvelles combinaisons ont pu être décelées, correspondant à des domaines homogènes $\text{Ln}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{3+x}$, où x représente la fraction molaire de UF_4 . On a le schéma réactionnel suivant :



Les composés obtenus sont tous de couleur verte, caractéristique de l'ion U^{4+} .

Les résultats expérimentaux, pour les différents systèmes, sont représentés sur la figure 14. On constate que :

- pour $0 < x < \alpha'_l$ le système est diphasique et correspond à un mélange de LnF_3 et de la limite inférieure de la solution solide $\text{Ln}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{3+x}$;
- pour $\alpha'_l < x < \alpha_l$, le système est monophasique et correspond au domaine de la solution solide $\text{Ln}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{3+x}$;
- pour $\alpha_l < x < 1$, le système est diphasique et correspond à un mélange de la limite supérieure de la solution solide et de UF_4 .

Les valeurs des limites α_l et α'_l pour les différentes terres rares sont représentées dans le tableau VII.

On peut remarquer :

1°) que la limite inférieure α'_l varie avec le type de lanthanide, alors que la limite supérieure α_l est pratiquement constante ;

2°) que les composés LnUF_7 correspondant à $x = 0,5$ n'existent que pour $\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Tm}$ et Y ;

3°) que le domaine de non-stoechiométrie $\text{Ln}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{3+x}$ est très large pour les dernières terres rares, de petit rayon ionique, et se rétrécit au fur et à mesure que le rayon ionique de la terre rare augmente ;

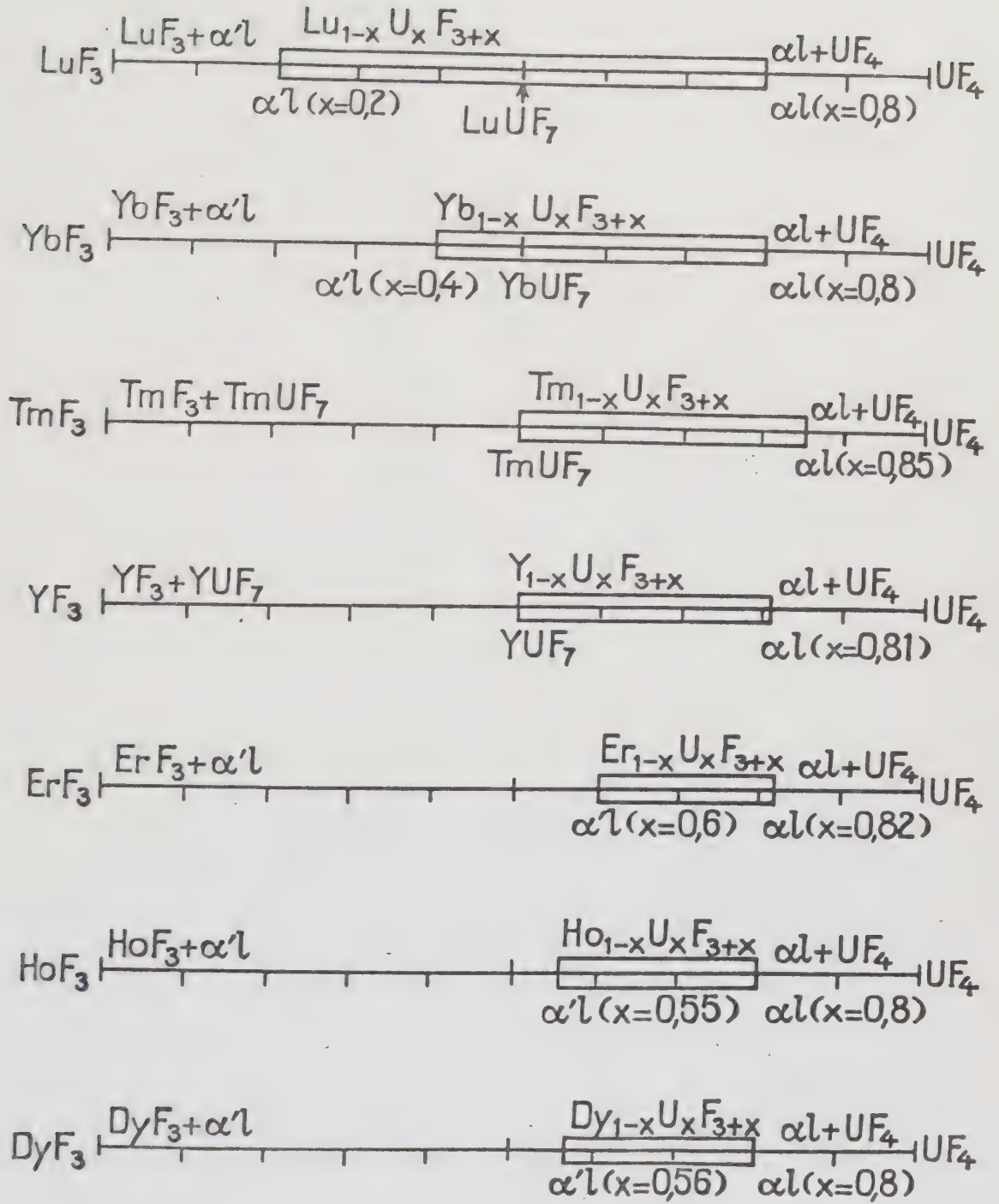


Figure 14

4°) que l'yttrium, qui se place en général entre l'erbium et l'holmium, se situe ici entre le thulium et l'erbium.

TABLEAU VII

Ln	α'_l		α_l	
	x	Formule	x	Formule
Lu	0,20	$MX_{3,20}$	0,80	$MX_{3,80}$
Yb	0,40	$MX_{3,40}$	0,80	$MX_{3,80}$
Tm	0,50	$MX_{3,50}$	0,85	$MX_{3,85}$
Y	0,50	$MX_{3,50}$	0,81	$MX_{3,81}$
Er	0,60	$MX_{3,60}$	0,82	$MX_{3,82}$
Ho	0,55	$MX_{3,55}$	0,80	$MX_{3,80}$
Dy	0,56	$MX_{3,56}$	0,80	$MX_{3,80}$

III - DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

Le diagramme de poudre de $YbUF_7$, par exemple, est représenté sur la figure 15. On peut constater, tout d'abord, qu'il n'y a pas d'analogie avec celui de $YbZrF_7$. Ceci est sans doute dû au fait que Zr^{4+} accepte facilement d'être hexacoordiné par F^- , alors que ceci n'est pas connu pour U^{4+} . Le diagramme de poudre a pu être indexé (tableau VIII) à partir des paramètres obtenus sur un monocristal de la phase $Yb_{1-x}U_xF_{3+x}$. Ces phases cristallisent dans un système monoclinique. Les mesures de densité faites sur $YbUF_7$ montrent qu'il y a six motifs par maille. Les paramètres de maille des composés $LnUF_7$ correspondant à $x = 0,5$ sont donnés dans le tableau IX.

Quand on explore le binaire YbF_3-UF_4 , on constate que pour $x = 0,66$, il y a apparition, sur les diagrammes de poudre, de nouvelles raies qui s'indexent dans le système monoclinique, avec les mêmes paramètres que $YbUF_7$. On n'observe pas de variation des paramètres de la maille en fonction de x . Ces raies supplémentaires existent aussi pour les autres lanthanides.

TABLEAU IX

Composés	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β	V(Å ³)
LuUF ₇	8,17 (1)	8,24 (1)	11,18 (1)	92°29 (10)	752
YbUF ₇	8,18 (1)	8,25 (1)	11,20 (1)	92°42 (10)	754
TmUF ₇	8,18 (1)	8,27 (1)	11,19 (1)	92°44 (10)	757
YUF ₇	8,18 (1)	8,26 (1)	11,16 (1)	92°40 (10)	754

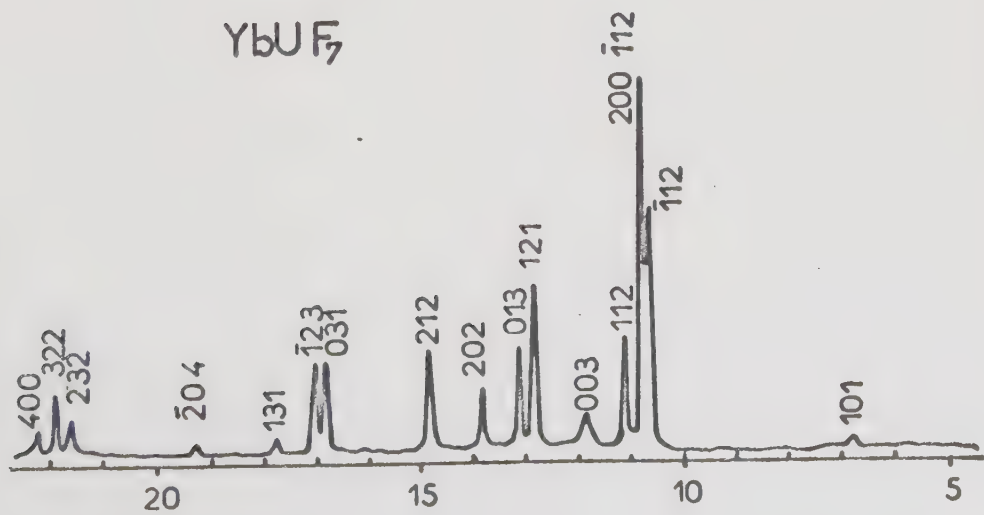
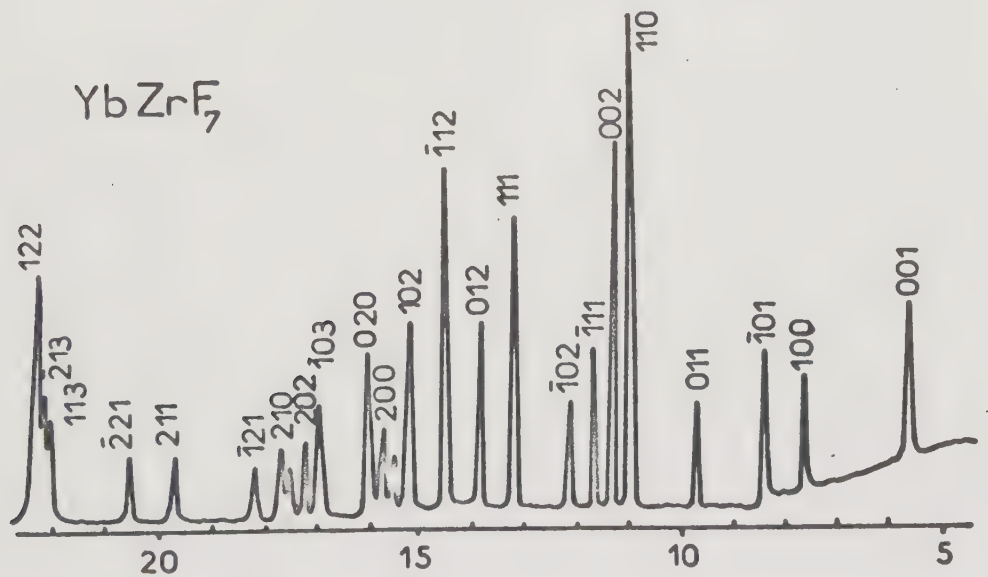


Figure 15

TABLEAU VIII

Indexation du diagramme de poudre
de YbUF_7

hkl	d_{obs}	d_{calc}	I/I ₀
101	6,464	6,473	3
020	4,141	4,126	54
200 } $\bar{1}12$ }	4,084	4,088 4,088 }	100
112	3,980	3,969	35
003	3,730	3,729	13
121	3,482	3,477	62
013	3,396	3,399	28
202	3,227	3,234	17
212	3,000	3,012	26
$\bar{2}13$	2,6656	2,6641	28
$\bar{1}23$	2,6420	2,6458	16
131	2,5293	2,5300	2
$\bar{2}04$	2,3551	2,3547	6
232	2,0877	2,0951	18
322	2,0804	2,0804	32
400	2,0403	2,0430	9

IV - ESSAI D'OBTENTION DE MONOCRISTAUX - STABILITE THERMIQUE

Comme le montre la figure 15, le diffractogramme de YbUF_7 n'est pas isotype de celui de UZrF_7 . On ne peut donc supposer a priori d'isotypie structurale. Nous avons donc été amené à essayer d'obtenir des monocristaux de LnUF_7 pour deux raisons :

- d'abord pour déterminer le système cristallin et les paramètres de maille ;
- ensuite, dans le cas où les résultats auraient été positifs, pour essayer de résoudre la structure.

Nous avons choisi le système $\text{YbF}_3\text{-UF}_4$ où le domaine homogène monoclinique est le plus large en dehors des dérivés du lutécium dont l'étude systématique est exclue pour des raisons de coût de revient.

1. Nous avons donc d'abord cherché des monocristaux dans des échantillons chauffés quelques heures à 1000°C , puis trempés à l'eau. Le produit obtenu est toujours formé d'une grosse partie agglomérée, très dure, correspondant à un produit fondu, la plupart du temps accompagnée d'un peu de poudre. Celle-ci contient quelques fragments assez bien cristallisés, mais toujours plus ou moins maclés et contenant des inclusions polycristallines. De plus, ces fragments monocristallins sont toujours très petits.

2. Nous avons ensuite essayé de faire croître des monocristaux par chauffage à 1000°C , suivi d'une descente lente de la température. Nous obtenons alors une poudre verte très foncée. Par observation à la loupe binoculaire, cette poudre se révèle comme étant formée de petites sphères d'autant plus petites et de couleur d'autant plus foncée que la température de recuit était basse, et de quelques cristaux blancs ou verts très clairs.

Ces monocristaux, étudiés sur chambre de Weissenberg, se sont toujours révélés être des cristaux de YbF_3 orthorhombique. L'étude du diffractogramme de poudre de ces échantillons refroidis lentement montre qu'il y a eu destruction du composé original pour redonner les produits de départ, YbF_3 et UF_4 . Les autres fluorures de lanthanides ont donné les mêmes résultats.

Dans le but d'étudier la stabilité thermique de ces composés, nous avons alors entrepris l'étude de $\text{Yb}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{3+x}$ en fonction de la température. Pour cela, nous avons opéré de trois manières :

1°) nous avons chauffé les échantillons à différentes températures, puis les avons trempés ;

2°) les échantillons, chauffés à 1000°C pendant quelques heures, ont été refroidis lentement jusqu'à une certaine température, puis trempés ;

3°) les échantillons, préalablement chauffés à 1000°C , puis trempés, ont été recuits à différentes températures, puis retrempés.

Dans les trois cas, les trempes sont faites dans l'eau.

Quelle que soit la méthode utilisée, pour une composition donnée, le résultat ne dépend que de la température de trempé finale. Nous avons toujours obtenu un produit ayant un aspect fondu et ayant totalement réagi pour une température supérieure à 900°C . Pour des températures inférieures à 900°C , le fluorure $\text{Yb}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{3+x}$ est instable, et on obtient pour :

- $850^\circ < t < 900^\circ\text{C}$, la phase $\text{Yb}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{3+x}$ avec un excès de YbF_3 ;
- $t < 850^\circ\text{C}$, la phase $\text{Yb}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{3+x}$ avec un large excès de YbF_3 et un excès de UF_4 suivant la température de trempé ;
- vers 600°C , on n'a plus que le mélange des produits de départ YbF_3 et UF_4 .

On peut constater que la température de décomposition de ces composés est pratiquement la même que celle de la fusion, c'est-à-dire voisine de 900°C . Si la température de trempé est comprise entre 850°C et 900°C , il y a équilibre entre les cristaux de YbF_3 et un liquide de formule $\text{Yb}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{3+x}$, d'autant plus riche en uranium qu'il y a cristallisation de YbF_3 . Le diagramme solide-liquide de YbF_3 - UF_4 doit donc présenter une transition péritectique. !

On peut donc en déduire que les phases homogènes $\text{Ln}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{3+x}$ sont thermodynamiquement instables en-dessous de 900°C . Il est nécessaire de faire une trempé énergique des tubes pour stabiliser ces phases de haute température. Une trempé partielle à l'air, avant de faire la trempé à l'eau, suffit pour faire apparaître dans le diagram-

me de poudre des raies de YbF_3 . Par contre, ces phases, une fois trempées, n'évoluent plus à l'air à la température ordinaire.

Nous avons donc dû essayer d'isoler des monocristaux à une température pratiquement égale à celle de la fusion. Même dans ce cas, certains des cristaux que nous avons étudiés étaient des cristaux de YbF_3 , bien que le diffractogramme de poudre de l'échantillon broyé ne permettait pas de détecter la présence de YbF_3 . Des chauffages prolongés n'ont pas donné de monocristaux de taille plus grande ou de qualité meilleure. Ces cristaux étaient petits, sans forme régulière, maclés et contenant des inclusions de poudre. Nous avons cependant pu déterminer les paramètres de maille sur un de ceux-ci. Nous n'avons jamais réussi à en obtenir de qualité suffisamment bonne pour nous permettre de faire une étude structurale.

V - ETUDE MAGNETIQUE

L'étude magnétique a été réalisée dans le but de déterminer le moment magnétique de l'uranium dans les composés LuUF_7 et YUF_7 , car Lu^{3+} et Y^{3+} sont les seuls ions diamagnétiques dans la série LnUF_7 . Les valeurs théoriques des moments effectifs de l'uranium tétravalent dans l'état fondamental $^3\text{H}_4$ sont :

$\mu_{\text{eff}} = 2,83 \mu\text{B}$ dans le cas d'un moment de spin seul

$\mu_{\text{eff}} = 3,58 \mu\text{B}$ dans le cas d'un couplage L-S

$\mu_{\text{eff}} = 3,84 \mu\text{B}$ dans le cas d'un couplage J-J

En fait, les valeurs expérimentales citées dans la littérature varient beaucoup dans le cas de U^{4+} . On trouve, par exemple, des moments de :

2,8 μB pour UO_2 (9)

3,28 μB pour UF_4 (10)

3,57 μB pour NaF, UF_4 (11)

3,18 μB pour 2 NaF, UF_4 (11)

C.A. HUTCHISON et G.A. CANDELLA (12) et B. JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA (13) ont donné une explication quantitative concernant les propriétés magnétiques de l'uranium IV : la disparité des valeurs des moments est sans doute due à l'environnement de l'uranium.

LuUF_7 et YUF_7 sont paramagnétiques dans le domaine de température

étudié. Les figures 16 et 17 représentent la variation de $1/\chi$ en fonction de la température. La susceptibilité magnétique suit la loi de Curie-Weiss : $\chi = \frac{C}{T + \Delta}$. Les valeurs des constantes sont données dans le tableau X.

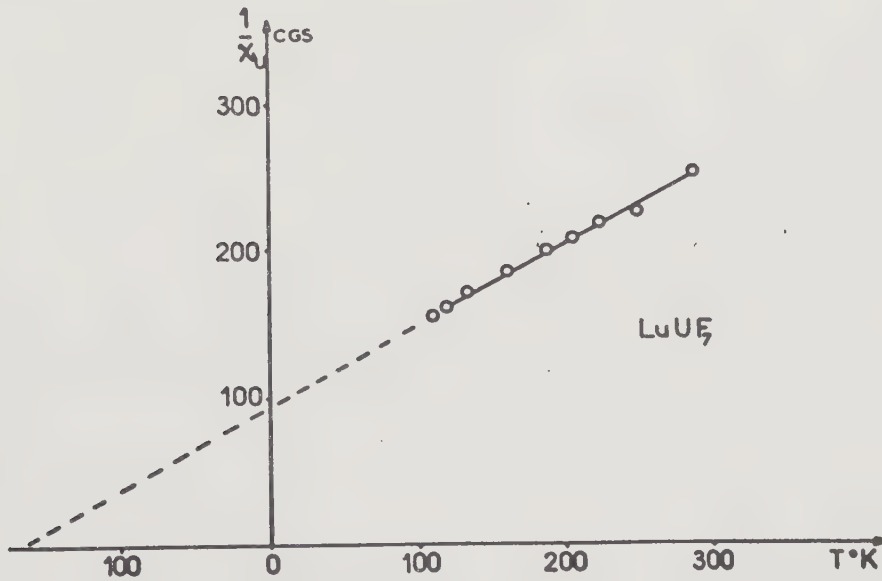


Figure 16

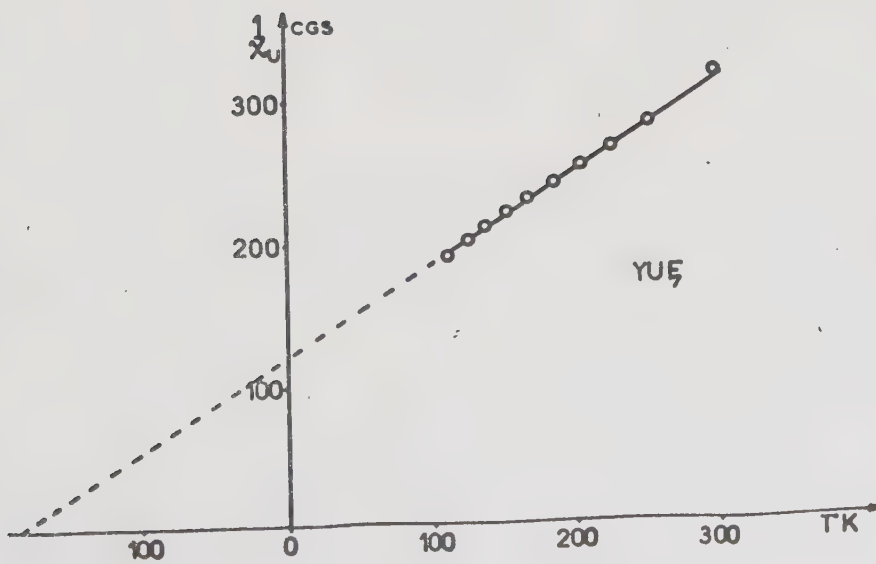


Figure 17

TABLEAU X

Composé	μ_{eff}	C	Δ
LuUF_7	$3,78 \pm 0,05 \mu\text{B}$	1,79	$168 \pm 10 \text{ K}$
YUF_7	$3,45 \pm 0,05 \mu\text{B}$	1,49	$180 \pm 10 \text{ K}$

On peut remarquer que la valeur du moment de U^{4+} dans LuUF_7 est forte. Ces valeurs sont en accord avec la présence de l'uranium à l'état tétravalent dans ces composés.

CONCLUSION

Dans cette étude, nous avons donc mis en évidence l'existence de phases nouvelles $\text{Ln}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{3+x}$ qui sont en fait des domaines homogènes dont les limites de composition sont assez éloignées et fonction de la nature de la terre rare.

La symétrie de ces matériaux non-stoechiométriques est monoclinique ; ils sont en outre métastables à température ordinaire, et ne peuvent être isolés que par trempe rapide entre 900°C et la température de fusion.

La mauvaise qualité des cristaux obtenus dans ces conditions très contraignantes de préparation ne nous a pas permis une étude structurale qui aurait pu montrer les corrélations existant avec le type SmZrF_7 .

C H A P I T R E I I

COMBINAISONS OXYFLUOREES DE THORIUM ET D'URANIUM IV

Trois raisons ont motivé l'étude de ce système dans lequel l'uranium est à l'état tétravalent :

- montrer que la thorine ThO_2 pouvait dissoudre du tétrafluorure d'uranium UF_4 pour donner naissance à une solution solide d'insertion MX_{2+x} ,
- vérifier que ce phénomène était également possible dans le cas où le "solvant" est un oxyde mixte $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$, et éventuellement UO_2 lui-même ;
- tenter de préparer et d'isoler l'oxyfluorure inconnu UOF_2 .

Nous présenterons donc successivement les résultats concernant

- le système $\text{ThO}_2\text{-UF}_4$
- le système $\text{ThOF}_2\text{-(UOF}_2\text{)}$
- le diagramme $\text{ThO}_2\text{-UO}_2\text{-UF}_4$.

I - LE SYSTEME ThO_2 - UF_4

R.W. D'EYE (14), J.P. RANNOU et J. LUCAS (15) ont étudié, à 900°C , sous argon, le système ThO_2 - ThF_4 . Les résultats sont résumés sur la figure 18.

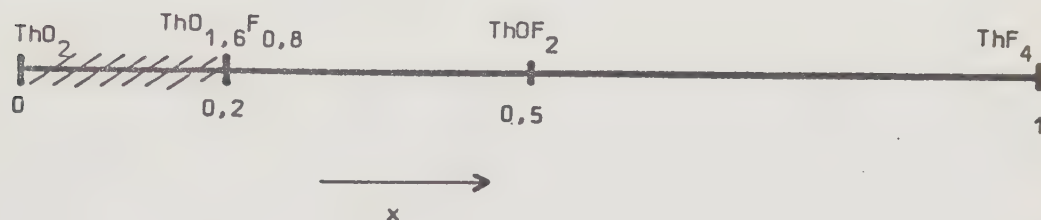


Figure 18

Soit x la fraction molaire de ThF_4 ; on observe successivement :

- pour $0 < x < 0.20$, une solution solide non-stoechiométrique continue ayant pour limite $\text{ThO}_{1.6}\text{F}_{0.8}$, le paramètre "a" de la fluorine variant de $5,596 \text{ \AA}$ à $5,680 \text{ \AA}$. Aucune surstructure correspondant à un ordre entre les oxygènes et les fluors n'est observée ;
- pour $0.2 < x < 0.5$, un mélange de deux phases : la phase cubique de la solution solide limite et ThOF_2 ;
- pour $0.5 < x < 1$, le domaine est diphasique et correspond au mélange $\text{ThOF}_2 + \text{ThF}_4$.

On peut donc constater que ce système est relativement simple et met en évidence l'existence d'un seul composé défini ThOF_2 pour $x = 0,5$.

L'examen du binaire UF_4 - ThO_2 s'est révélé être beaucoup plus complexe. Nous l'avons étudié de 0 à 100 % en mole de UF_4 . Tous les composés ont été isolés après trempe à 1100°C . L'évolution du système est suivie en analysant avec précision les diagrammes de rayons X des phases obtenues. Les résultats sont représentés sur la figure 19.

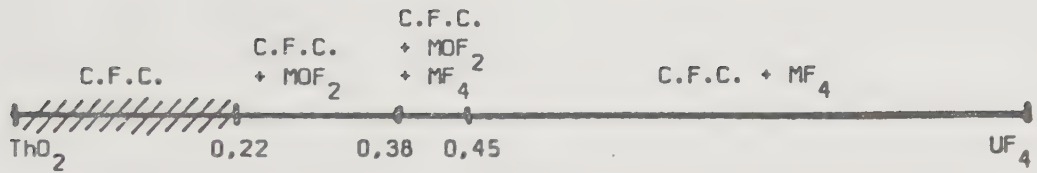


Figure 19

1°) Pour $0 < x < 0.22$, le système est monophasique et correspond à un domaine non-stoechiométrique $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_{2(1-x)}\text{F}_{4x}$. Cette phase est cubique faces centrées, type fluorine, et correspond à une solution solide désordonnée de UF_4 dans ThO_2 . La figure 20 représente la variation du paramètre "a" en fonction de la composition.

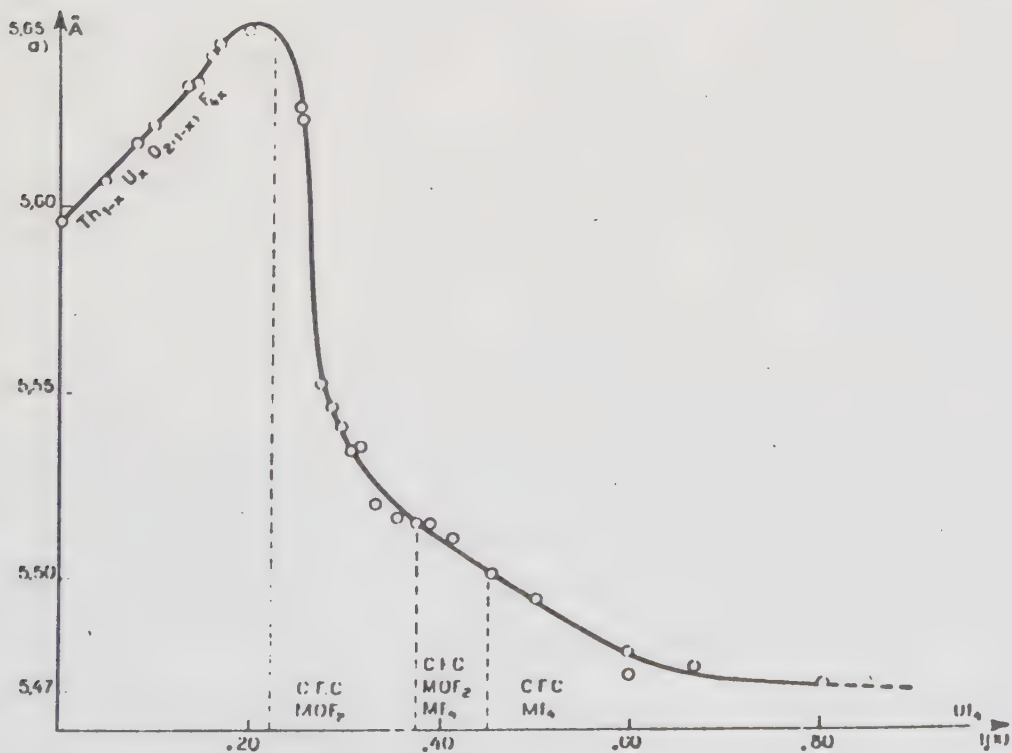


Figure 20

On constate que le paramètre varie de 5,596 Å pour ThO_2 à 5,649 Å pour la limite de la solution solide $\text{Th}_{0.78}\text{U}_{0.22}\text{O}_{1.56}\text{F}_{0.88}$. Cette solution solide est de couleur vert pâle. Aucune surstructure pouvant provenir d'un phénomène désordre-ordre, soit entre les U^{4+} et Th^{4+} , soit entre les O^{2-} et les F^- n'est observée.

Deux hypothèses sont possibles pour rendre compte de ce phénomène de dissolution de UF_4 dans ThO_2 :

- insertion d'anions dans le réseau fluorine ;
- vacances cationiques dans un réseau anionique normalement occupé.

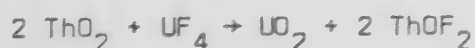
Les mesures de densité rapportées dans le tableau XI montrent que seul l'accord est satisfaisant avec la première hypothèse.

TABEAU XI

x	d _{expérimentale}	d _{calculée}	
0	9,92	10,00	
		LACUNES cationiques	ANIONS interstitiels
0,10	9,96	9,14	10,06
0,125	9,98	9,06	10,07
0,16	9,98	8,70	10,07
0,20	10,00	8,42	10,09

La figure 21 représente les variations de densité en fonction de x dans les deux cas envisagés. Le mécanisme de dissolution correspond donc à une substitution thorium-uranium sur les sites cationiques et à une substitution oxygène-fluor sur les sites anioniques normaux, et à l'insertion d'anions dans les sites inoccupés du réseau fluorine.

2°) Pour $0,22 < x < 0,38$, le système est diphasique. On constate un noircissement du produit et une brusque diminution du paramètre a cubique qui s'effectue sur quelques pourcents et l'apparition d'une phase type MOF_2 , isotype de $ThOF_2$ (figure 20). Pour la composition particulière $x = 0,33$, nous pensions que la réaction s'écrivait simplement :



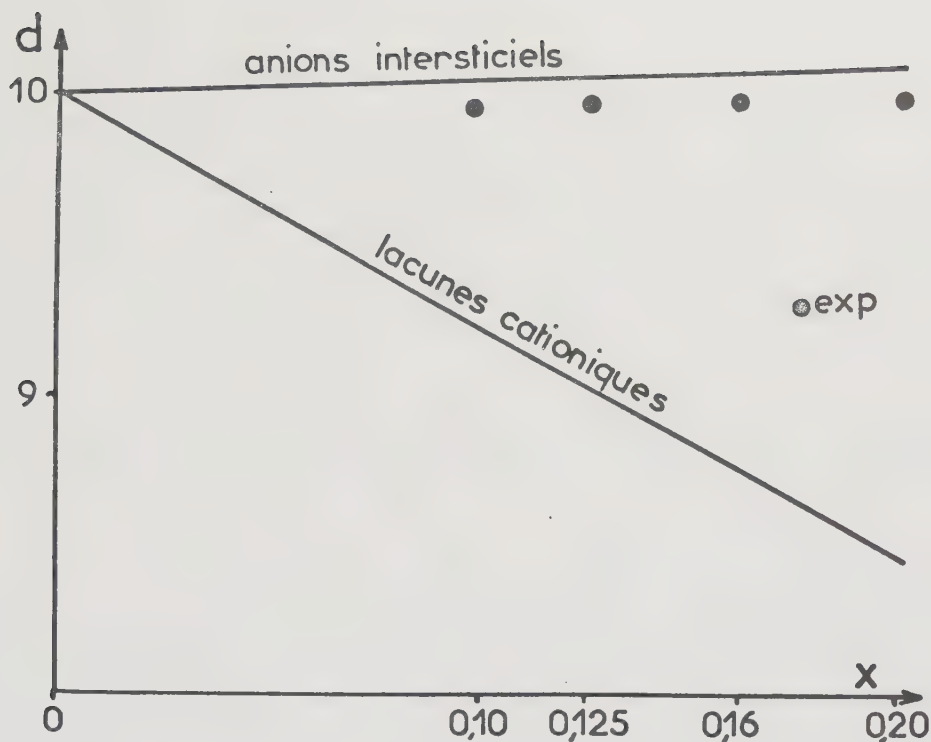


Figure 21

En fait, le paramètre $a = 5,52 \text{ \AA}$ de la maille cubique ne correspond pas à celui de UO_2 ($a = 5,47 \text{ \AA}$). Par contre, si l'on admet entre l'oxyde et l'oxyfluorure un échange de cations uranium-thorium, tel que les deux phases en présence soient $\text{Th}_{0.4}\text{U}_{0.6}\text{O}_2$ phase cubique et $2 \text{ Th}_{0.8}\text{U}_{0.2}\text{OF}_2$, on rend compte des caractéristiques de la maille observée. La phase cubique peut donc être considérée comme un des termes de la solution solide $\text{Th}_{1-y}\text{U}_y\text{O}_2$. Ce système a été bien étudié par de nombreux auteurs (16) (17) (18), qui ont montré que la variation du paramètre "a" est pratiquement linéaire de UO_2 à ThO_2 . Cette hypothèse n'est pas tout à fait exacte car, comme le montrera l'étude du ternaire $\text{ThO}_2\text{-UO}_2\text{-UF}_4$ (partie III), il est possible de dissoudre de très faibles quantités de UF_4 dans la solution solide $\text{Th}_{1-y}\text{U}_y\text{O}_2$. Cette dissolution est difficilement appréciable pour $y > 0.5$, et n'affecte que très peu le paramètre de la maille : la variation de "a" étant de $\pm 0.005 \text{ \AA}$.

Il restait donc à prouver l'existence d'un oxyfluorure $\text{Th}_{0.8}\text{U}_{0.2}\text{OF}_2$ correspondant à un des termes de la solution solide de l'hypothétique oxyfluorure UOF_2 dans ThOF_2 . L'étude de ce système sera vue dans la partie (II), où nous montrons que la solution solide $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{OF}_2$ a pour limite $x = 0.2$.

Dans la région plus riche en ThO_2 , c'est-à-dire pour $0.33 \geq x \geq 0.22$, la thorine en excès enrichit la solution $\text{Th}_{1-y}\text{U}_y\text{O}_2$ et provoque l'augmentation du paramètre de la fluorine. Pour un pourcentage déterminé, la maille est suffisamment grande pour dissoudre la phase MOF_2 ; ce phénomène s'accompagne de la disparition des raies de diffraction de MOF_2 et d'une augmentation très rapide du paramètre "a".

De nombreux essais effectués dans cette région montrent que la dissolution est effective pour une valeur de x voisine de 0.22.

3°) Pour $0.38 < x < 0.45$, le système est triphasique : une phase C.F.C. qui est la solution $\text{Th}_{1-y}\text{U}_y\text{O}_2$, une phase MOF_2 qui disparaît progressivement aux dépens de la phase MF_4 . Nous pensons que l'excès de UF_4 réagit avec l'oxyfluorure $\text{Th}_{0.8}\text{U}_{0.2}\text{OF}_2$, il se produit une réaction d'échange thorium-uranium qui se traduit par la destruction progressive de cet oxyfluorure.

4°) Pour $0.45 < x < 1$, le système est diphasique et correspond à la présence de la fluorine $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2 + \text{MF}_4$. Pour la composition particulière $x = 0.50$, nous pensions à une double décomposition suivant la réaction $\text{ThO}_2 + \text{UF}_4 \rightarrow \text{ThF}_4 + \text{UO}_2$. En fait, l'examen précis du paramètre a montré que la phase fluorine $a = 5,495 \text{ \AA}$ correspond à $\text{Th}_{0.2}\text{U}_{0.8}\text{O}_2$; la phase MF_4 est alors $\text{Th}_{0.8}\text{U}_{0.2}\text{F}_4$: ThF_4 et UF_4 forment en effet une solution solide continue (19). Pour observer une maille fluorine correspondant exactement à UO_2 , il faut utiliser des mélanges riches en UF_4 . Pour $x = 0.70$ par exemple, la double décomposition est complète, tout le thorium est alors engagé dans la phase MF_4 et le paramètre $a = 5,470 \text{ \AA}$ de la maille correspond à celui de UO_2 .

En conclusion, le système $\text{ThO}_2\text{-UF}_4$ révèle de nombreux domaines de phases et est beaucoup plus complexe que le binaire $\text{ThO}_2\text{-ThF}_4$.

II - LE SYSTEME $\text{ThOF}_2\text{-(UOF}_2\text{)}$

De nombreux auteurs ont essayé, sans succès, d'isoler l'oxyfluorure d'uranium tétravalent UOF_2 (20). Les essais utilisant la

réaction entre le dioxyde d'uranium UO_2 et le tétrafluorure UF_4 se sont révélés infructueux, quels que soient les modes opératoires et les températures utilisés. Nous avons également tenté de faire réagir ces deux composés en tube scellé de nickel, jusqu'à 1400°C , mais nous n'avons jamais pu déceler ni l'apparition d'une nouvelle phase, ni l'éventuelle dissolution d'une faible quantité de UF_4 dans UO_2 .

K.C. SATPATHY et B. SAHOO (21) ont publié une courte note sur la préparation de cet oxyfluorure par voie aqueuse. L'analyse correspond à un composé de formule $\text{UOF}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Aucune caractérisation cristallographique n'est donnée.

La structure de ThOF_2 , dérivée de la structure tysonite LaF_3 , a une symétrie orthorhombique avec $a = 14,09 \text{ \AA}$, $b = 4,040 \text{ \AA}$ et $c = 7,267 \text{ \AA}$, l'abaissement de symétrie étant dû, selon R.W. D'EYE, à une répartition ordonnée des O^{2-} et F^- dans la maille.

1°) La solution solide $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{OF}_2$

L'oxyfluorure UOF_2 n'existant pas, nous avons voulu voir s'il était possible de le stabiliser à l'état dissous dans ThOF_2 .

Des mélanges calculés, $(1-x) \text{ThOF}_2 + x/2 (\text{UO}_2 + \text{UF}_4)$, pris en proportions variables ont été intimement broyés, puis chauffés en tube scellé de nickel, à 1100°C , puis trempés à l'eau. Les produits obtenus pour des compositions correspondant à la réaction de 0 à 20 % de (UOF_2) avec ThOF_2 sont verdâtres. Les examens des diagrammes de rayons X montrent l'existence d'une solution solide $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{OF}_2$ pour $0 < x < 0.20$. En effet, jusqu'à la composition $\text{Th}_{0.8}\text{U}_{0.2}\text{OF}_2$, on ne détecte que les raies de diffraction caractéristiques de la phase MOF_2 (figure 22). La figure 23, correspondant à $x = 0.22$, montre l'apparition, dans le fond continu du diagramme de rayons X, des raies fortes de MO_2 et MF_4 .

La variation des paramètres de maille en fonction de x est très faible et n'est décelable que sur les raies en retour qui, correspondant à plusieurs indexations, ne nous ont pas permis de mesurer la variation du volume de la maille en fonction de x . Nous avons vainement tenté d'obtenir, dans différents flux, des monocristaux de cette

$$x = 0,166$$

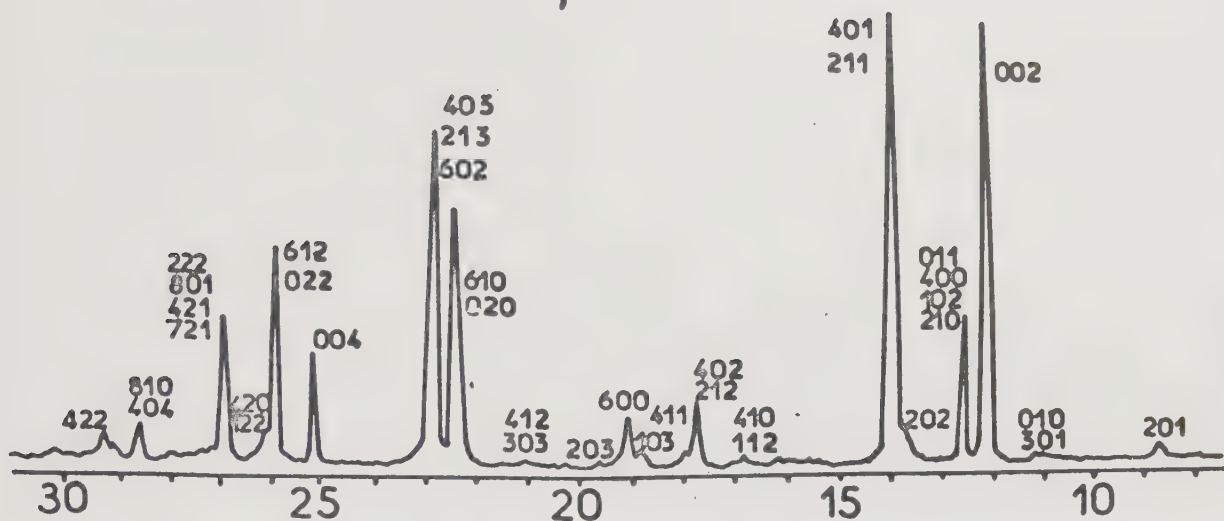


Figure 22

solution solide pour préciser la structure exacte de celle-ci et l'évolution des paramètres a , b et c en fonction de x .

$$x = 0,222$$

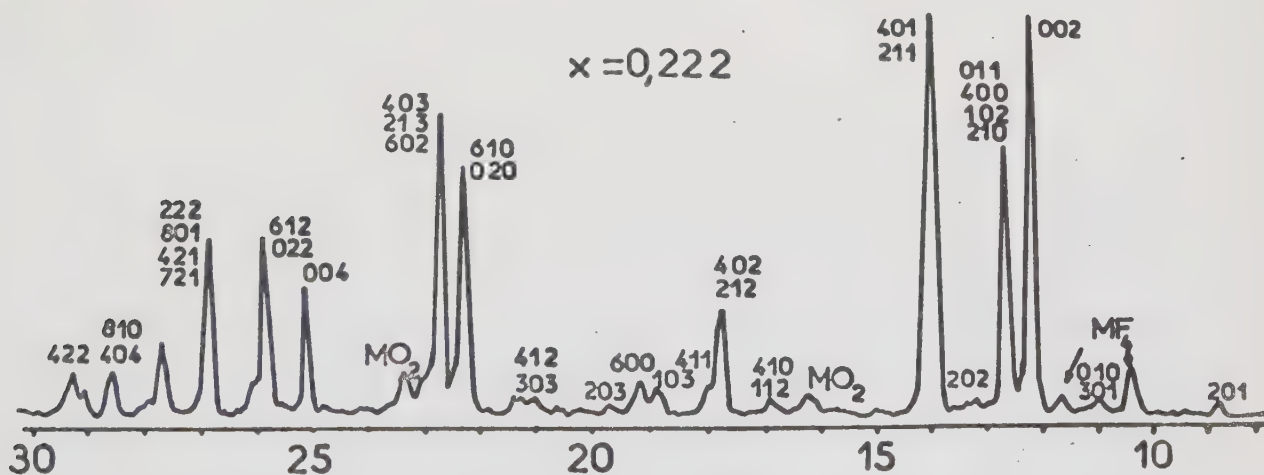


Figure 23

Il est donc possible de stabiliser UOF_2 , à l'état dissous, dans ThOF_2 . Toutefois, cette solution limite est rapidement détruite pour des compositions $x > 0,2$, c'est-à-dire quand le rapport $\text{Th/U} < 4$.

2°) Evolution du système pour $x > 0,20$

Quand la proportion de $\text{UO}_2 + \text{UF}_4$ augmente, on assiste à la disparition progressive de l'oxyfluorure limite $\text{Th}_{0,8}\text{U}_{0,2}\text{OF}_2$. Pour la

composition $x = 0.5$, c'est-à-dire $(\text{UOF}_2)/\text{ThOF}_2 = 1$ correspondant à une phase MOF_2 de formule théorique $\text{Th}_{0.5}\text{U}_{0.5}\text{OF}_2$, nous n'observons plus, sur le diagramme de poudre, les raies caractéristiques de la structure ThOF_2 . Il est à remarquer que cette composition est également un point particulier du diagramme $\text{ThO}_2\text{-UF}_4$, c'est-à-dire $1 \text{ ThO}_2 + 1 \text{ UF}_4$, puisqu'il correspond au même pourcentage en F, O, Th et U. L'examen des diagrammes de rayons X montre que nous obtenons des résultats identiques, à savoir disparition totale de la phase MOF_2 au profit d'une phase C.F.C. et de MF_4 .

Les résultats peuvent être résumés sur la figure 24.

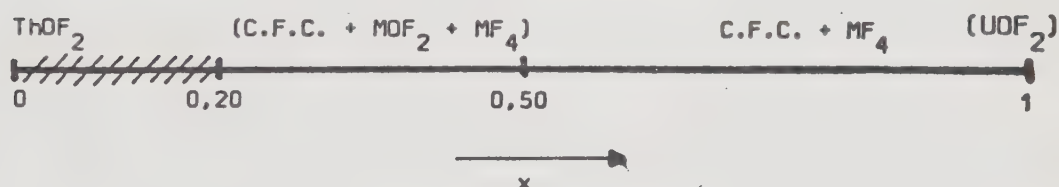


Figure 24

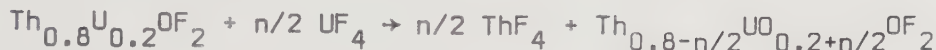
Il nous a semblé curieux que pour cette composition $x = 0.50$, correspondant théoriquement à une phase MOF_2 de formule $\text{Th}_{0.5}\text{U}_{0.5}\text{OF}_2$, nous n'observions pas, sur les diagrammes de poudre, l'apparition de raies caractéristiques de la structure MOF_2 , et ceci même dans le fond continu. L'examen précis de plusieurs diagrammes enregistrés à puissance et vitesse de déroulement différentes ne nous a pas permis de déceler l'existence de ce type structural, même à l'état de traces.

Nous avons donc été amenés à imaginer un mécanisme réactionnel rendant compte des phénomènes observés au delà de la composition correspondant à l'oxyfluorure limite $\text{Th}_{0.8}\text{U}_{0.2}\text{OF}_2$. Notre hypothèse est basée sur le fait que, pour les compositions situées au-delà de $\text{Th}_{0.8}\text{U}_{0.2}\text{OF}_2$, seuls entrent en réaction cet oxyfluorure et le tétrafluorure d'uranium UF_4 , l'oxyde UO_2 ne participant pas à la réaction.

3°) Mécanisme réactionnel au-delà de la composition $x = 0.2$

Supposons qu'à la solution solide limite $\text{Th}_{0.8}\text{U}_{0.2}\text{OF}_2$ on ajoute $n/2 (\text{UO}_2 + \text{UF}_4)$. Nous faisons l'hypothèse que seul UF_4 attaque la limite,

ce qui est logique, vu les résultats de l'étude du système $\text{ThO}_2\text{-UF}_4$.
On a le schéma réactionnel suivant :



Or, ce composé, qui n'existe pas, car le rapport Th/U est inférieur à 4, se transforme en :



Le tétrafluorure d'uranium va entrer en réaction avec la solution limite de la même façon que précédemment. On a ainsi une réaction en chaîne dont le résultat peut s'écrire :

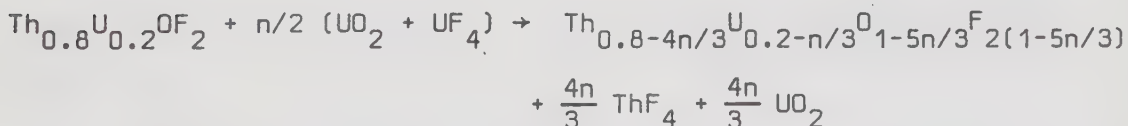


avec :

$$y = 1 + \frac{5}{2^3} + \frac{5^2}{2^6} + \frac{5^3}{2^9} + \dots + \frac{5^m}{2^{3m}} = 1 + \left(\frac{5}{2^3}\right) + \left(\frac{5}{2^3}\right)^2 + \left(\frac{5}{2^3}\right)^3 + \dots + \left(\frac{5}{2^3}\right)^m$$

$$= \frac{8}{3}$$

En conclusion :



La phase MOF_2 aura totalement disparu lorsque $0.8-4n/3 = 0$, c'est-à-dire pour $n = 0.6$, ce qui correspond à 50 % de (UOF_2) par rapport à ThOF_2 , ce qui est en bon accord avec l'expérience.

III - LE TERNAIRE $\text{ThO}_2\text{-UO}_2\text{-UF}_4$

La complexité des phases obtenues dans les diagrammes $\text{ThO}_2\text{-UF}_4$ et $\text{ThOF}_2\text{-UOF}_2$ nous a amené à suivre leur évolution dans le ternaire $\text{ThO}_2\text{-UO}_2\text{-UF}_4$. D'autre part, sachant que UF_4 est soluble dans ThO_2 jusqu'à la concentration de 22 %, alors qu'il est totalement insoluble dans UO_2 , il nous a semblé intéressant de préciser le domaine de solubilité du tétrafluorure dans la solution solide $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$.

1°) La solution solide $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$

On sait depuis longtemps que ThO_2 et UO_2 forment une solution solide continue. Le paramètre de la maille "a" suit approximativement la loi de Végard, sauf pour x voisin de 0.98, où certains auteurs (18) (22) ont observé un accident inexpliqué dans la courbe.

Nous avons préparé cette solution solide de la façon suivante : à partir de nitrate de thorium et de nitrate d'uranyle, on réalise des solutions titrées en U et Th. On coprécipite par une solution d'ammoniacale l'uranium à l'état d'uranate et le thorium à l'état d'hydroxyde. Ces précipités sont séchés, puis portés à 1100°C , sous H_2 , pendant 48 heures. On vérifie alors par le paramètre de la maille que la solution solide $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ obtenue correspond bien aux quantités de thorium et d'uranium utilisées au départ.

2°) Le système $\text{ThO}_2\text{-UO}_2\text{-UF}_4$

Toutes les phases de ce système ont été isolées par réaction en tube scellé de nickel, à 1100°C , puis trempés à l'eau. Dans aucun des cas nous n'avons cherché à suivre l'évolution des domaines en fonction de la température. Les résultats sont représentés sur la figure 25.

Sur ce diagramme, nous pouvons distinguer plusieurs domaines :

a. le domaine C.F.C.

Ce domaine est représenté par la région ABCD. On peut constater que celle-ci se divise en deux parties :

- l'une comprend un domaine monophasique, cubique faces centrées, ABCEFD ;
- l'autre comprend un domaine diphasique, cubique faces centrées, dans lequel deux solutions solides fluorines se trouvent en présence. Il se trouve délimité par le triangle CEF.

α - domaine monophasique C.F.C.

Ce domaine monophasique correspond à la dissolution de UF_4 dans la solution solide $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$.

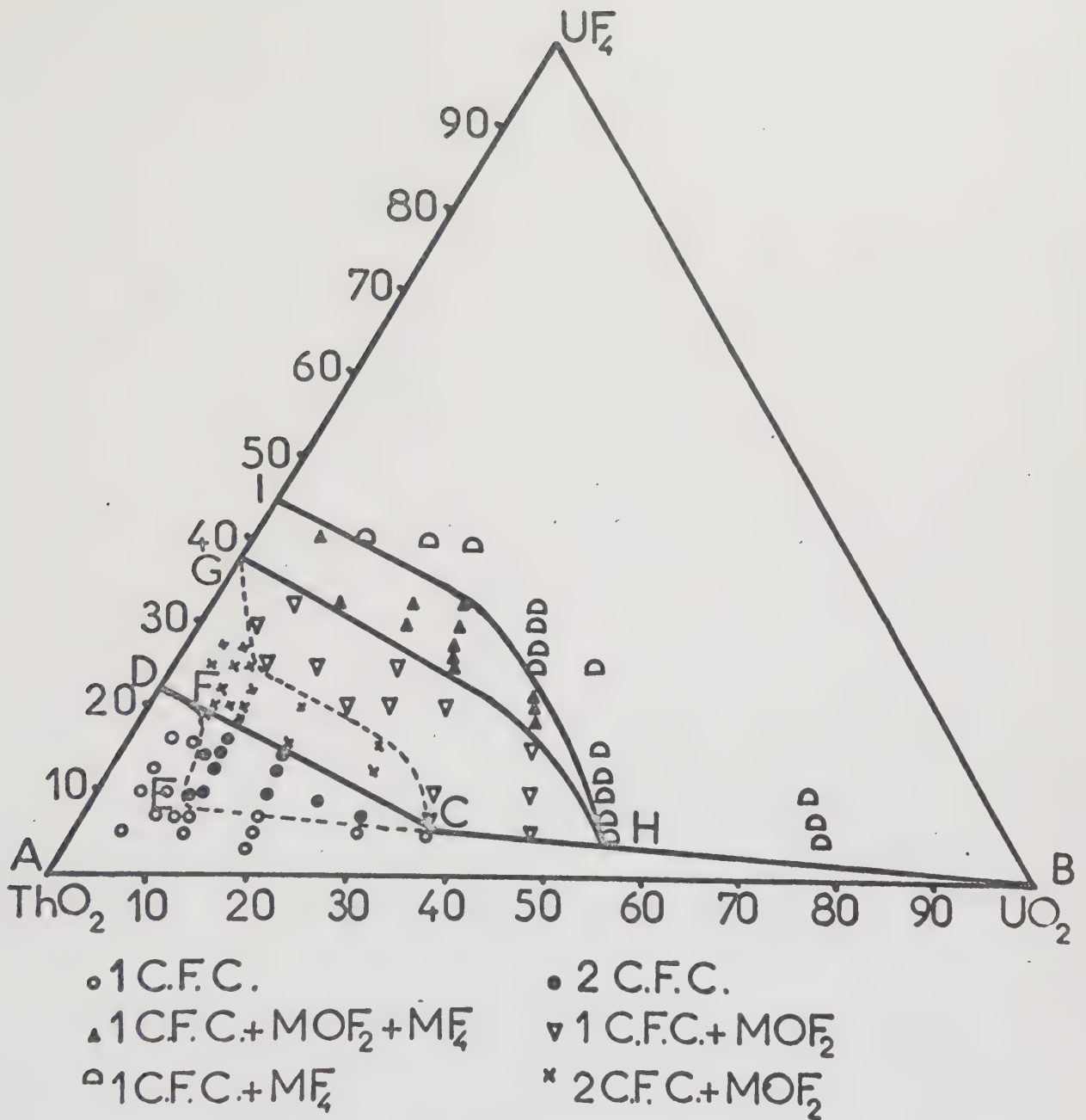


Figure 25

La variation du paramètre "a" de la maille cubique correspondant à la dissolution de UF_4 dans différentes compositions de la solution solide $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ est représentée sur la figure 26. On observe donc que l'étendue de la solution solide d'insertion diminue régulièrement de ThO_2 à UO_2 où elle est nulle. Sur la même figure, on a tracé la limite au-delà de laquelle on n'observe plus un domaine monophasique C.F.C.

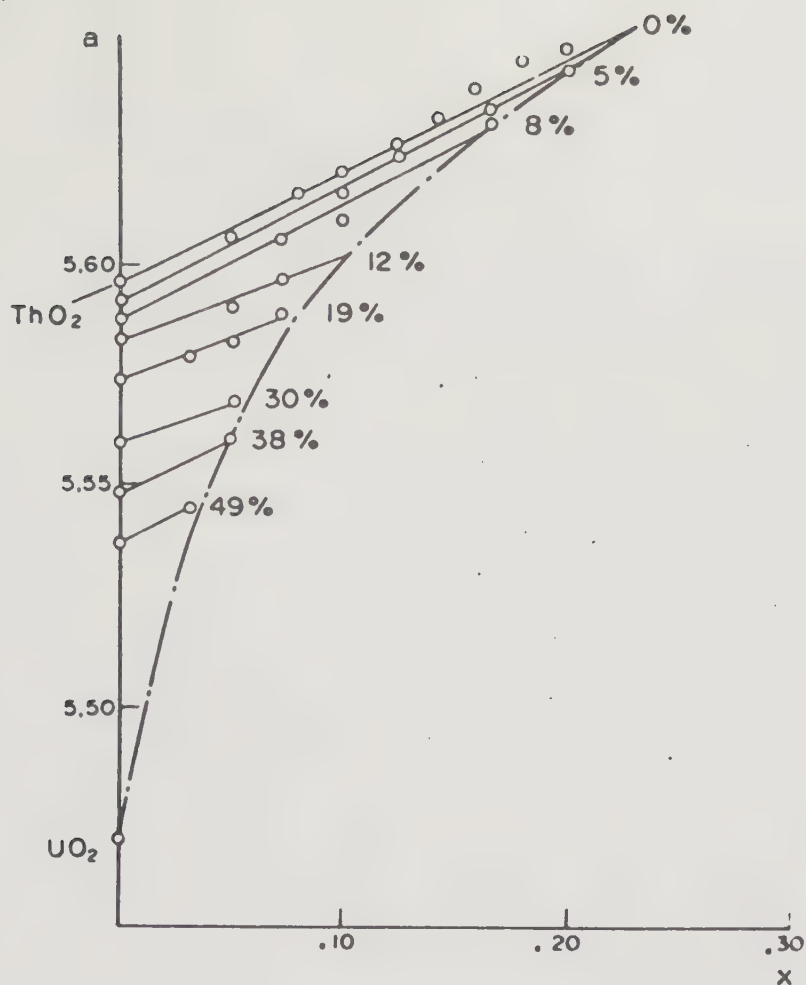


Figure 26

β - domaine diphasique C.F.C.

Pour des solutions solides $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$, dans lesquelles $0.10 \pm 0.02 < x < 0.38 \pm 0.02$, et à partir de certains pourcentages de UF_4 , on observe la présence de deux phases C.F.C. en équilibre. On constate que les paramètres de maille de ces deux phases sont :

- l'un, nettement supérieur à celui correspondant à la limite du domaine monphasique ;
- l'autre nettement inférieur à cette limite.

Nous pensons que l'apport de UF_4 fait éclater la solution solide monphasique avec formation de deux phases fluorines non miscibles. Nous n'avons pu déterminer la nature exacte de ces deux phases, mais nous avons constaté que leurs paramètres sont très différents. Nous avons essayé, par des recuits prolongés à la même température,

de solubiliser ces deux fluorines, mais sans résultats.

b. le domaine des phases C.F.C. + MOF_2

Ce domaine est représenté sur la figure par l'aire DCHG. Lorsque le pourcentage de UF_4 augmente, on détecte, sur les diagrammes X, l'apparition d'une nouvelle phase MOF_2 . Ce domaine se compose de deux sous-domaines :

- l'un DCG, correspondant à deux phases C.F.C. + MOF_2 ;
- l'autre CHG, correspondant à une phase C.F.C. + MOF_2 .

L'oxyfluorure MOF_2 se forme aux dépens de la fluorine présentant le plus grand paramètre, c'est-à-dire à l'un des termes de la solution $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_{2(1-x)}\text{F}_{4x}$. Les phénomènes qui se produisent sont alors analogues à ceux décrits dans la première partie, c'est-à-dire apparition d'une phase MOF_2 , le paramètre de la phase fluorine diminuant. Il diminue d'une façon telle que, pour un certain pourcentage, les deux phases C.F.C. ont des paramètres de maille très voisins et entrent en solution solide. Ceci explique que l'on passe progressivement du domaine 2 C.F.C. + MOF_2 au domaine 1 C.F.C. + MOF_2 .

c. les domaines C.F.C. + MOF_2 + MF_4 et C.F.C. + MF_4

Dans les régions plus riches en UF_4 , nous constatons une destruction progressive de MOF_2 avec l'apparition d'une troisième phase MF_4 . Cette disparition de MOF_2 se fait suivant le mécanisme déjà décrit, de telle sorte que, très rapidement, nous entrons dans le grand domaine diphasique MF_4 + C.F.C.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons précisé les domaines d'existence de phases oxyfluorées contenant du thorium et de l'uranium tétravalent. Ceci nous a amené à étudier tout d'abord le système ThO_2 - UF_4 , dans lequel nous avons mis en évidence une solution solide fluorine $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_{2(1-x)}\text{F}_{4x}$ correspondant à la dissolution de UF_4 dans ThO_2 . Nous avons précisé le mécanisme de destruction de cette solution, et

déterminé la nature des phases apparaissant tout au long de ce système. Pour expliquer certaines anomalies constatées dans le système précédent, nous avons été amené à étudier le binaire ThOF_2 - (UOF_2) . Nous avons constaté l'existence d'une solution solide $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{OF}_2$ correspondant à la dissolution de 20 % de l'oxyfluorure inconnu UOF_2 dans ThOF_2 . Nous proposons un mécanisme de destruction de la phase limite en admettant une attaque de cette dernière par le seul UF_4 . Cette hypothèse est bien vérifiée, mais est certainement idéalisée, car les réactions à l'état solide peuvent être plus complexes en raison des possibilités d'échange $\text{Th}^{4+} \rightarrow \text{U}^{4+}$ entre les types structuraux MF_4 , MOF_2 et MO_2 .

L'étude du diagramme ternaire ThO_2 - UO_2 - UF_4 nous a permis de préciser la solubilité de UF_4 dans la solution solide cubique $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ et le domaine d'existence des différentes phases cristallographiques.

TROISIEME PARTIE

ETUDE DE COMPOSES CONTENANT DE

L'URANIUM HEXVALENT

CHAPITRE I

L'OXYFLUORURE $\text{CaU}_2\text{O}_6\text{F}_2$

INTRODUCTION

La structure de l'uranate de calcium CaUO_4 est apparentée au type fluorine et peut être décrite comme formée par l'association de cubes parfaits CaO_8 et de cubes déformés UO_2O_6 , deux oxygènes de ce cube sont en effet très fortement liés à l'uranium VI pour former l'ion UO_2^{2+} . Cette liaison privilégiée suivant l'axe (111) entraîne une déformation rhomboédrique du cube et justifie la description de la structure comme formée de couches de composition $\text{UO}_2\text{O}_{6/3}^{2-}$ reliées entre elles par des ions Ca^{2+} .

Cette structure est étroitement apparentée à celle du fluorure d'uranyle UO_2F_2 où l'on retrouve la présence de feuillets $\text{UO}_2\text{F}_{6/3}$ neutres, dont l'association par des liaisons très faibles de type Van der Waals entraîne une rupture de l'empilement régulier des feuillets et l'apparition d'un désordre le long de la direction (111) (23).

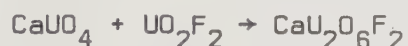
Il est concevable d'imaginer, entre ces deux types extrêmes, l'existence de phases définies ou de domaines d'homogénéité $\text{Ca}_x\text{UO}_{2+2x}\text{F}_{2-2x}$ résultant de l'insertion d'ions Ca^{2+} entre des feuillets

de composition $\text{UO}_2(\text{O},\text{F})_{6/3}$.

L'étude du système $\text{CaUO}_4\text{-UO}_2\text{F}_2$ montre qu'en fait aucune phase n'est apparentée à ces types structuraux. Par contre, pour $x = 0,5$, c'est-à-dire quand le rapport $\text{CaUO}_4/\text{UO}_2\text{F}_2 = 1$, on isole un fluorouranate $\text{CaU}_2\text{O}_6\text{F}_2$, isotype de U_3O_8 .

I - PREPARATION - CARACTERISATION

Le fluorouranate $\text{CaU}_2\text{O}_6\text{F}_2$ est obtenu par traitement en tube scellé d'or de quantités calculées d'uranate de calcium et de fluorure d'uranyle anhydre suivant le schéma :



Les tubes sont portés à 650°C , pendant douze heures. La réaction est alors complète. Le composé est de couleur orangée.

Une réduction par perte d'oxygène ou de fluor étant possible, nous avons effectué le dosage du fluor par pyrohydrolyse et déterminé le degré d'oxydation de l'uranium par oxydimétrie. Les résultats donnés dans le tableau XII permettent de constater la présence de deux fluors et laissent supposer un très léger départ d'oxygène par rapport à la stoechiométrie.

TABLEAU XII

Nombre de F^-		Nombre d'oxygènes	
expérimental	théorique	expérimental	théorique
1,96	2	5,85	6

L'examen du diagramme de poudre (figure 27) montre une ressemblance avec celui de U_3O_8 , dans lequel le rapport anion/cation est également

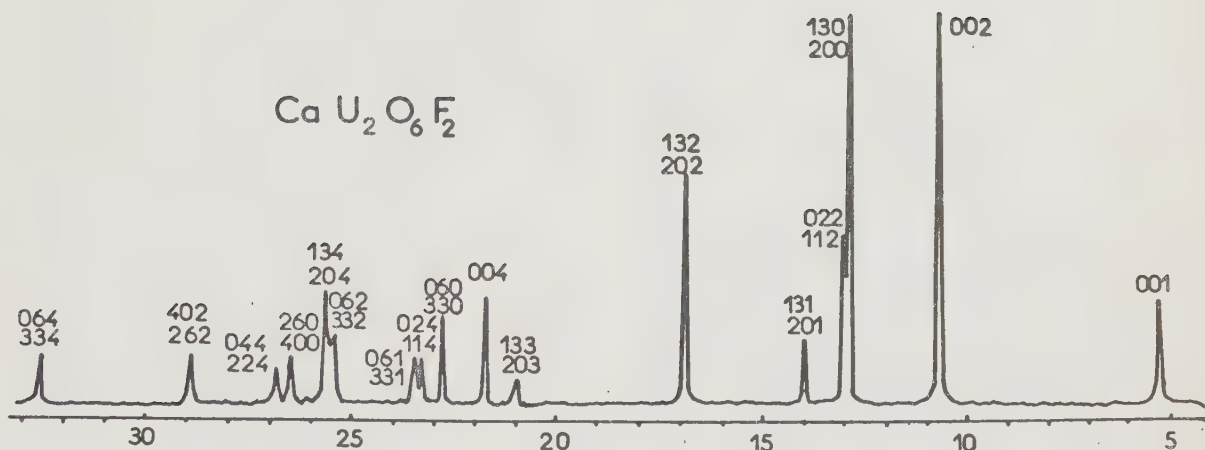


Figure 27

8/3. L'indexation du diagramme de poudre (tableau XIII) a pu être réalisée dans le système orthorhombique, avec les paramètres :

$$a = 6,898 (2) \text{ \AA} \quad ; \quad b = 11,955 (4) \text{ \AA} \quad ; \quad c = 8,318 (2) \text{ \AA}.$$

La mesure de densité, $d_{\text{exp}} = 6,17$, en bon accord avec la densité théorique, $d_{\text{théo}} = 6,29$, conduit à un nombre de motifs par maille $Z = 4$.

II - CARACTERISATION STRUCTURALE

A partir des données du diagramme de poudre, nous avons tenté de confirmer l'isotypie entre $\text{CaU}_2\text{O}_6\text{F}_2$ et U_3O_8 . L'oxyde d'uranium U_3O_8 existe sous de nombreuses formes qui ont été étudiées par de nombreux auteurs (24). La forme $\alpha\text{U}_3\text{O}_8$ cristallise dans le système orthorhombique de groupe d'espace $\text{C}2\text{mm}$, ainsi que la forme haute tempéra-

TABLEAU XIII

hkl	d_{obs}	d_{calc}	I/I ₀
001	8,314	8,317	19
002	4,156	4,159	84
130 } 200 }	3,448	3,450 } 3,449 }	100
022 } 112 }	3,412	3,414 } 3,413 }	25
131 } 201 }	3,184	3,187 } 3,186 }	15
132 } 202 }	2,655	2,656 } 2,655 }	85
133 } 203 }	2,162	2,161 } 2,161 }	4
004	2,080	2,079	20
060 } 330 }	1,9918	1,9926 } 1,9916 }	26
024 } 114 }	1,9624	1,9592	6
061 } 331 }	1,9379	1,9377 } 1,9369 }	9
062 } 332 }	1,7972	1,7968 } 1,7962 }	30
134 } 204 }	1,7796	1,7811 } 1,7809 }	40
260 } 400 }	1,7247	1,7253 } 1,7245 }	9
044 } 224 }	1,7056	1,7070 } 1,7067 }	4
262 } 402 }	1,5941	1,5937 } 1,5930 }	14
064 } 334 }	1,4391	1,4387 } 1,4383 }	15
006	1,3863	1,3863	4

ture "dite hexagonale" dont la structure a été faite par R. HERAK (25).

Nous avons aussi utilisé ce groupe d'espace C2mm qui est compatible avec les extinctions systématiques observées et une éventuelle répartition ordonnée des atomes lourds.

Pour rendre cette étude cohérente, nous avons choisi un modèle simplifié de la structure de U_3O_8 , et étant donné le faible nombre de données dont nous disposions, nous avons affiné la structure en utilisant un minimum de variables. Les facteurs d'agitation thermique ont été fixés arbitrairement, les positions des anions choisies identiques à celles trouvées dans U_3O_8 (25), sauf celles incompatibles avec l'introduction d'ions Ca^{2+} dans le réseau. Les positions des atomes lourds, et par suite, l'ordre Ca-U sur les sites métalliques, ont été affinés. Nous avons choisi de définir l'axe c comme celui correspondant à l'enchaînement infini U-O-U-O...

Si l'on se réfère aux modèles de U_3O_8 proposés par B.O. LOOPSTRA (26) et par R. HERAK (25), on constate que dans le diagramme de poudre de $CaU_2O_6F_2$ l'existence de raies de surstructure nettes oblige à doubler la maille suivant l'axe c. Ce doublement de paramètre peut être attribué à un ordre Ca-U, les plans métalliques contenant, à raison d'un sur deux, des atomes de calcium.

On peut remarquer que le rapport $b/a = \sqrt{3}$, comme dans la variété "dite hexagonale". Ceci indique donc une répartition très symétrique dans le plan ab.

Dans le groupe C2mm, les atomes métalliques ont été placés dans les sites indiqués dans le tableau XIV, ainsi que les anions X qui représentent des atomes d'oxygène ou de fluor.

TABLEAU XIV

Atome	U_I	U_{II}	U_{III}	Ca	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7	X_8
Site	2a	2b	4d	4e	2a	2b	4c	4d	4d	4e	4e	8f

Nous avons retenu une quinzaine d'intensités représentant la moyenne de trois comptages. Nous avons choisi de placer les atomes métalliques dans les positions indiquées dans le tableau XV.

TABLEAU XV

Atomes	x	y	z
U _I	0	0	0
U _{II}	0	0	0,50
U _{III}	0	0,30	0
Ca	0	0,30	0,50

Les facteurs d'agitation thermique étant fixés à $B_U = 1$, $B_{Ca} = 1,5$ et $B_X = 1,5$, et les anions étant dans les positions indiquées dans le tableau XVI, l'affinement mené sur $y(Ca \text{ ou } U)$ n'a pas conduit à une variation significative de la valeur choisie puisque les valeurs finales après affinement sont $y_{Ca} = 0,295$ et $y_U = 0,304$, pour une valeur de $R = 12 \%$.

TABLEAU XVI

	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7	x_8
x	0,54	0,54	0	0,20	0,32	0,20	0,32	0
y	0	0	0	0,14	0,35	0,14	0,35	0,30
z	0	0,5	0,25	0	0	0,5	0,5	0,21

Les intensités observées et calculées sont données dans le tableau XVII.

Les positions des anions ont été choisies identiques à celles

TABLEAU XVII

hk1	I _{obs}	I _{calc}
001	18538	47504
002	85907	93393
130	137191	144035
200		
022		
112		
131		
201	14950	26580
132	90849	83883
202		
133	4223	7598
203		
004	19745	18915
060	27694	30430
330		
024	15079	7700
114		
061		
331		
062		
332	74195	69935
134		
204		
260	14233	17519
400		
044		
224		
262	14389	15655
402		
064	19558	17833
334		
006	3142	3261

trouvées dans U_3O_8 ; toutefois, l'anion X_8 en (8f) doit être légèrement déplacé par suite de la substitution U/Ca. En effet, si on le conserve dans la même position, on obtient des distances Ca-O beaucoup trop courtes. Ces anions qui sont vraisemblablement des oxygènes se trouvent suivant l'axe c au-dessus et en-dessous des Ca^{2+} ; ces derniers provoquent la rupture des liaisons U-O le long de certaines chaînes U-O-U-O, qui deviennent une file de cations $Ca^{2+}-UO_2^{2+}-Ca^{2+}$ dans lesquelles la distance U-O est significativement plus courte.

III - DISCUSSION

Compte tenu de cette étude qui est plus un test d'isotypie qu'une véritable étude structurale, nous pensons que les seules distances caractéristiques sont les suivantes :

1°) $U-O_I = \frac{c}{4} = 2,08 \text{ \AA}$, correspondant aux distances U-O le long des files infinies U-O-U-O suivant l'axe c ;

2°) $U-O_{II} = 1,75 \text{ \AA}$. Cette distance correspond aux groupes uranyles UO_2^{2+} perpendiculaires au plan (ab). Ces UO_2^{2+} sont séparés par des ions Ca^{2+} suivant l'axe c. Cette valeur est plus courte que celle trouvée dans les uranates alcalino-terreux : $U-O = 1,91 \text{ \AA}$ dans $CaUO_4$ (27), $U-O = 1,84 \text{ \AA}$ dans BaU_2O_7 (28), et est en bon accord avec les résultats infrarouge.

3°) La distance $Ca-O = 2,41 \text{ \AA}$ est conforme aux valeurs habituelles.

La figure 28 représente la répartition des atomes métalliques dans le plan (ab). Sur la figure 29, nous avons représenté les atomes métalliques et les anions participant aux liaisons courtes U-O suivant c. Cette représentation met bien en évidence l'ordre Ca-O obligeant à doubler le paramètre suivant c. Elle montre également que le squelette rigide est réalisé par les files infinies U-O-U-O, reliées entre elles par des oxygènes.

La substitution Ca/U provoque la rupture de certaines de ces files qui deviennent une suite $UO_2^{2+}-Ca^{2+}....$

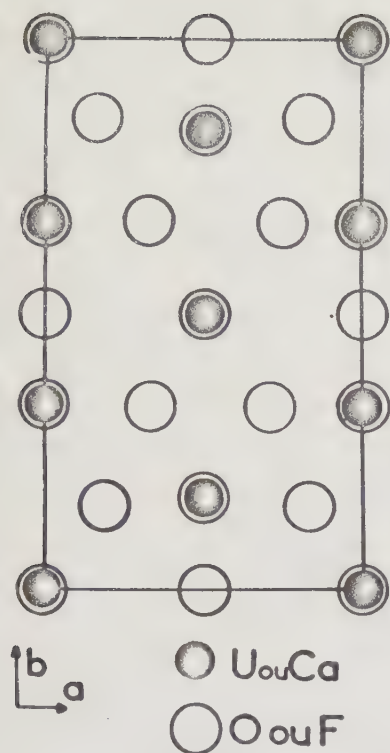


Figure 28

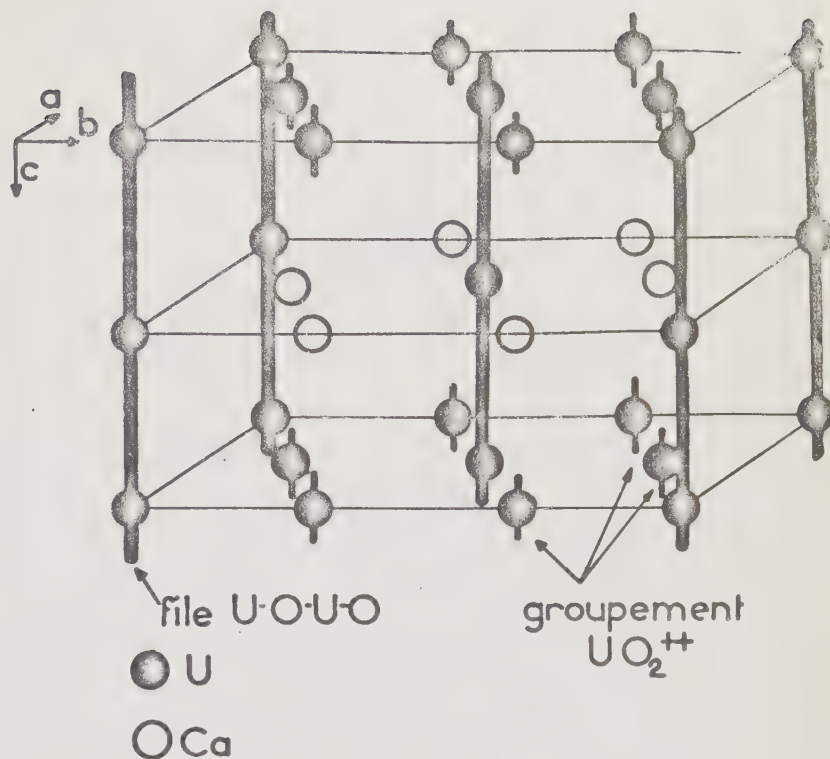


Figure 29

Il est fort probable que le polyèdre de coordination du Ca^{2+} soit différent de celui de l'uranium occupant le même site dans U_3O_8 , mais il nous semble illusoire d'affiner la position des anions entourant Ca^{2+} avec si peu de données.

IV - ETUDE INFRAROUGE

L'examen des spectres infrarouge de $\text{CaU}_2\text{O}_6\text{F}_2$ et de U_3O_8 (figure 30) montre qu'il existe dans le fluorouranate une bande très nette à 865 cm^{-1} attribuable à la vibration antisymétrique de UO_2^{2+} .

Cette bande, bien résolue, n'existe pas dans U_3O_8 , et correspond, en appliquant les règles de Badger, à une distance $\text{U-O} = 1,76\text{ \AA}$.

L'existence de cette vibration à une fréquence aussi élevée est tout à fait en accord avec la présence, dans $\text{CaU}_2\text{O}_6\text{F}_2$, d'ions UO_2^{2+} .

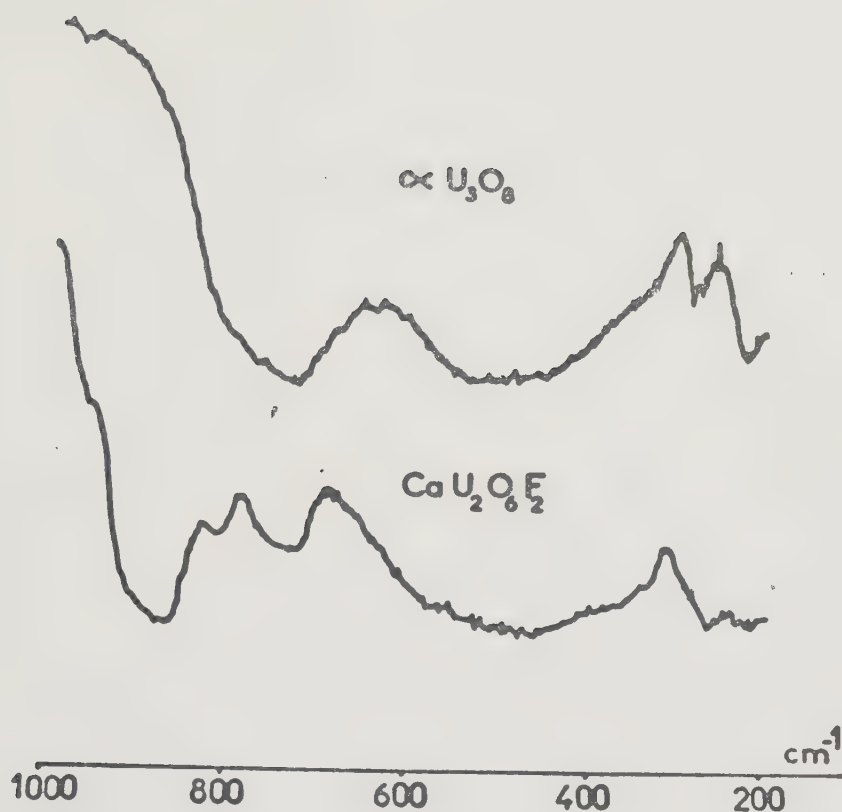


Figure 30

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence un nouveau composé oxyfluoré de l'uranium $\text{CaU}_2\text{O}_6\text{F}_2$. Nous avons montré son isotypie avec U_3O_8 , mais étant donné le faible nombre de données, nous n'avons pu faire une étude structurale complète, qui nous aurait permis de déterminer l'environnement des cations dans la maille.

C H A P I T R E I I

LES URANATES DE SODIUM ET DE LANTHANIDES

Il n'existe pas, à notre connaissance, d'uranates de terres rares, c'est-à-dire de composés définis apparaissant dans les systèmes $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-UO}_3$ (Ln = terres rares). Par contre, un très grand nombre de phases a toutefois été identifié dans les systèmes $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-UO}_3\text{-UO}_2$ (29) (30). Ces oxydes présentent en général des domaines d'homogénéité assez grands, ils sont non-stoechiométriques et assez mal définis sur le plan structural. Ils sont apparentés au type structural fluorine ou U_3O_8 .

Nous avons donc tenté de synthétiser des uranates mixtes de sodium et de terres rares, dans lesquels le degré d'oxydation de l'uranium soit maintenu à 6. En dehors de la mesure d'oxydation, il est relativement facile de vérifier la présence de l'uranium au seul degré VI dans les uranates. Ces derniers sont jaunes ou oranges ; quand

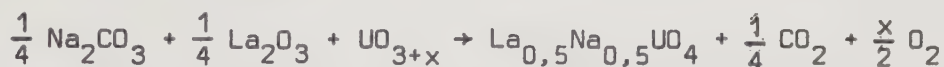
ils deviennent non-stoechiométriques par perte d'oxygène, c'est-à-dire quand le degré d'oxydation baisse, ils prennent une couleur noire, même pour des défauts d'oxygène faibles.

Ceci nous a permis d'isoler un certain nombre de combinaisons nouvelles de U^{VI} dans les systèmes UO_3 - Na_2O - Ln_2O_3 . Nous avons limité notre étude aux régions correspondant à des rapports O/M = 2, ou voisins de 2 ; nous avons également restreint notre étude à quelques terres rares légères : La, Nd, Sm, Eu.

I - L'URANATE DE LANTHANE ET DE SODIUM : $LaNaU_2O_8$

1°) Synthèse

L'uranate est obtenu par chauffage à 800° C d'un mélange pastillé suivant la réaction :



L'oxyde d'uranium utilisé est en fait un oxyde UO_{3+x} provenant du peroxyde $UO_4 \cdot 2H_2O$. Cet oxyde UO_{3+x} est facilement dosé par décomposition thermique à l'état de U_3O_8 . Dans la majorité des expériences, nous avons utilisé un oxyde où $x \approx 0,3$.

Bien que le départ de CO_2 soit quantitatif, la formation de $Na_{0,5}La_{0,5}UO_4$ n'est complète qu'après un traitement thermique prolongé pendant une vingtaine d'heures, à 800° C. $NaLaU_2O_8$ est de couleur jaune-orange, mais tend, au-dessus de 850° C, à prendre une coloration brune due à une perte d'oxygène qui est trop faible pour pouvoir être mise en évidence de façon significative à la thermobalance.

La figure 31 correspond à l'analyse thermogravimétrique de la réaction.

2°) Caractérisation

L'examen du diagramme de poudre de $Na_{0,5}La_{0,5}UO_4$ montre que cet oxyde ne cristallise pas dans le type fluorine, mais est isotype avec l'uranate de calcium $CaUO_4$ dont la structure a été étudiée par

W.H. ZACHARIASEN (23), puis précisée par diffraction de neutrons (31).

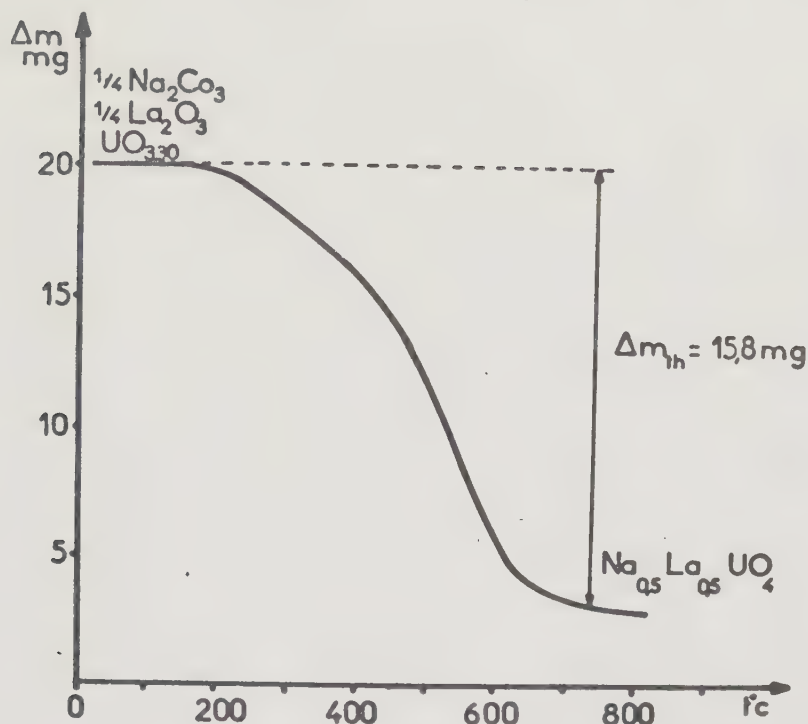


Figure 31

Le diagramme de poudre a pu être indexé dans le système rhomboédrique (tableau XVIII). Les paramètres de maille sont :

$$\begin{aligned} a &= 6,390 \text{ \AA} & \alpha &= 36^\circ 13' \\ a_{\text{hex}} &= 3,963 \text{ \AA} & c_{\text{hex}} &= 17,90 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Les paramètres ont été affinés par moindres carrés. Comme pour CaUO_4 , les conditions d'extinction sont compatibles avec le groupe d'espace $R\bar{3}m$.

Les mesures de densité $d_{\text{exp}} = 7,60$, en bon accord avec la densité calculée $d_{\text{calc}} = 7,83$, permettent de déterminer qu'il y a un motif $\text{La}_{0,5} \text{Na}_{0,5} \text{UO}_4$ par maille.

3°) Détermination structurale

Nous avons entrepris l'étude structurale de $\text{Na}_{0,5} \text{La}_{0,5} \text{UO}_4$ dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$, par analogie avec celle de CaUO_4 . Plus de trente intensités correspondant à la moyenne de trois comptages ont été utilisées. Aucun phénomène de lissage n'a été constaté. Les

TABLEAU XVIII

hkl	d_{obs}	d_{calc}	I/I ₀
111	5,96	5,966	80
100	3,366	3,371	48
110	3,202	3,204	100
222	2,984	2,983	29
211	2,724	2,723	39
221	2,476	2,477	11
322	2,049	2,050	8
333 } 110 }	1,9833	1,9888 } 1,9815 }	39
210	1,8809	1,8805	19
332	1,8749	1,8743	21
111	1,7086	1,7082	7
200	1,6859	1,6854	14
321	1,6507	1,6506	29
220	1,6027	1,6023	10
433	1,5871	1,5870	10
311	1,5474	1,5474	3
444	1,4916	1,4916	4
443	1,4704	1,4703	4
331	1,4254	1,4249	2
432	1,4034	1,4037	8
422	1,3614	1,3616	7
210	1,2936	1,2938	5
211	1,2833	1,2838	10
544	1,2775	1,2778	1
310	1,2463	1,2459	7

calculs ont été effectués en plaçant les atomes dans les positions cristallographiques suivantes (tableau XIX).

TABLEAU XIX

Atomes	Position	Coordonnées
Na,La	1b	0.5, 0.5, 0.5
U	1a	0 , 0 , 0
O _I	2c	x, x, x ; $\bar{x}$, $\bar{x}$, $\bar{x}$
O _{II}	2c	x, x, x ; $\bar{x}$, $\bar{x}$, $\bar{x}$

Le tableau XX donne les intensités observées et calculées pour $\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{UO}_4$ et CaUO_4 . Le tableau XXI donne les valeurs finales des variables après plusieurs cycles d'affinement. Les distances les plus caractéristiques sont :

a) pour CaUO_4 :

$\text{U}-\text{O}_\text{I} = 1,91 \text{ \AA}$; $\text{U}-\text{O}_\text{II} = 2,28 \text{ \AA}$; $\text{Ca}-\text{O} = 2,51 \text{ \AA}$. Ces distances sont comparables à celles trouvées par W.H. ZACHARIASEN : $\text{U}-\text{O}_\text{I} = 1,91 \text{ \AA}$ et B.O. LOOPSTRA : $\text{U}-\text{O}_\text{I} = 1,96 \text{ \AA}$.

b) pour $\text{Na}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{UO}_4$

$\text{U}-\text{O}_\text{I} = 1,89 \text{ \AA}$; $\text{U}-\text{O}_\text{II} = 2,30 \text{ \AA}$; $(\text{Na},\text{La})-\text{O} = 2,72 \text{ \AA}$.

4°) Description de la structure

Les atomes de Na et de La occupent donc, en désordre, des sites où ils sont environnés par huit oxygènes formant un cube régulier.

Les atomes d'uranium occupent également des sites de coordination 8, mais de symétrie D3d ; l'environnement de U est de 2 O_I à la distance $\text{U}-\text{O}_\text{I} = 1,89 \text{ \AA}$ et 6 O_{II} à la distance $\text{U}-\text{O}_\text{II} = 2,30 \text{ \AA}$.

TABLEAU XX

	CaUO ₄		Na _{0,5} La _{0,5} UO ₄	
hkl	I _{obs}	I _{calc}	I _{obs}	I _{calc}
111	122151	97210	98613	61249
100	62196	67756	58824	40431
110	120117	129674	123880	131085
222	43325	37137	35605	38858
211	50433	45560	48472	50154
221	25391	20702	13927	8814
322	14343	12087	10233	6014
110 }	54919	59836	47847	53905
333 }				
210 }	68395	68750	50160	50430
332 }				
111	10157	10512	8143	6319
200	18713	20285	17021	17396
321	35623	38559	35469	33861
220 }	28916	28458	25620	24042
433 }				
311	6331	6049	3429	2943
444	4942	4123	4248	3885
443	9641	8396	4920	4920
331	4783	4570	2770	2374
432	13983	14287	9288	9598
422	12601	12190	8453	8704
210 }	28861	28388	17816	18331
112 }				
544 }	18915	19039	13412	13126
310 }				
442 }	6015	6303	2586	3065
320 }				
554 }	21690	20196	17193	16539
543 }				
555 }	4434	4123	2600	2708
533 }				
421	5129	5424	3623	5039
211 }	20080	19835	13176	11572
122 }				
300 }	2673	2194	11162	9703
431 }				
553 }	16907	15704	5518	5731
330 }				
411 }	10015	10249	7814	7984
655 }				
532 }	9865	9435	1145	1566
644 }				
654 }	6167	6178	6219	7367
542 }				
665 }	4041	3184	2780	2727
666 }				
220 }	14320	13686	5548	5548
522 }				
441 }	5410	5548	2780	2727
113 }				

TABLEAU XXI

			CaUO_4 Loopstra	CaUO_4	$\text{Na}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{UO}_4$
a (Å)			6,268 (1)	6,2632(5)	6,390 (1)
α (°)			36,040(2)	36,050(5)	36,132(8)
U	1a	x	0 (-)	0 (-)	0 (-) -
	0,0,0	B	0,29 (7)	0,10 (5)	1,10 (17)
Ca (Na,La)	1b	x	0,5 (-)	0,5 (-)	0,5 (-)
	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	B	0,54 (19)	0,33 (24)	3,68 (62)
O_I	2c	x	0,1118(1)	0,1089(25)	0,1055(46)
	$\frac{x}{x}, \frac{x}{x}, \frac{x}{x}$	B	0,42 (7)	3,0 (-)	3,0 (-)
O_{II}	2c	x	0,3627(1)	0,3570(26)	0,3488(50)
	$\frac{x}{x}, \frac{x}{x}, \frac{x}{x}$	B	0,42 (7)	3,0 (-)	3,0 (-)
$d_{\text{U-O}_I}$			1,963 (2)	1,91 (4)	1,89 (8)
$d_{\text{U-O}_{II}}$			2,298 (1)	2,28 (4)	2,30 (8)
$d_{\text{M-O}}$			2,41	2,51 (5)	2,70 (9)
R (%)			4,8	5,4	8,8
Rp (%)				6,8	12,1

Ce polyèdre dérive directement du cube par déformation suivant la direction (111), comme le montre la figure 32a.

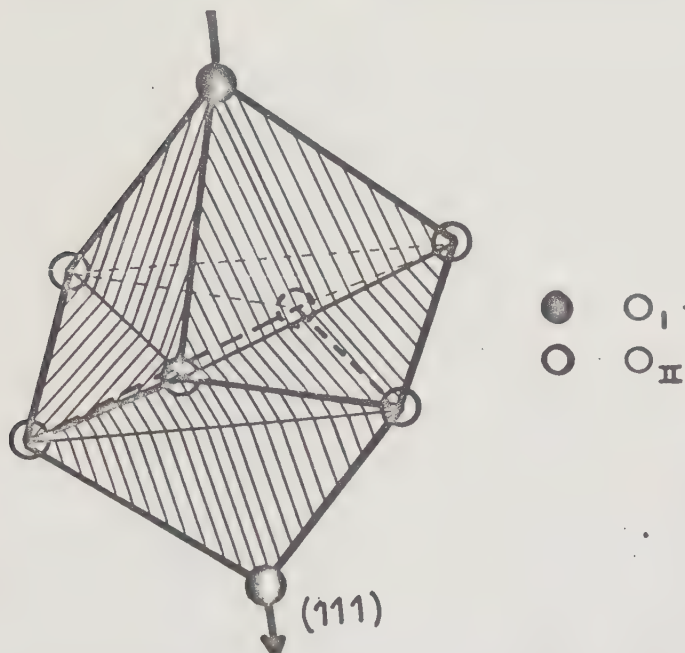


Figure 32 a

Cette déformation suivant (111) est liée à la formation des deux liaisons courtes caractéristiques de l'existence d'ion uranyle UO_2^{2+} dans le solide. $\text{Na}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{UO}_4$ est donc isotype de CaUO_4 . Ce type structural est très voisin du type fluorine puisque constitué par l'association de polyèdres MX_8 . L'ordre U-Ca suivant (111) et la formation de deux liaisons courtes suivant la direction (111) entraînent une déformation rhomboédrique du cube fluorine. (figure 32b).

II - LE SYSTEME $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ - NaLaU_2O_8

L'examen du diagramme de poudre de $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ montre que cet oxyde présente de grandes analogies avec NaLaU_2O_8 . Sa structure n'est pas connue, la maille est orthorhombique avec $a = 6,812 \text{ \AA}$; $b = 11,790 \text{ \AA}$; $c = 17,742 \text{ \AA}$ (32). Les relations paramétriques avec NaLaU_2O_8 sont évidentes : $a_{\text{ortho}} = a_{\text{hex}} \sqrt{3}$; $b_{\text{ortho}} = 3 a_{\text{hex}}$; $c_{\text{ortho}} = c_{\text{hex}}$.

On peut penser que l'abaissement de symétrie est dû à l'absence du huitième anion qui entraîne un léger déplacement des atomes d'uranium dans le plan (a,b). $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ apparaît donc comme une super-maille de NaLaU_2O_8 .

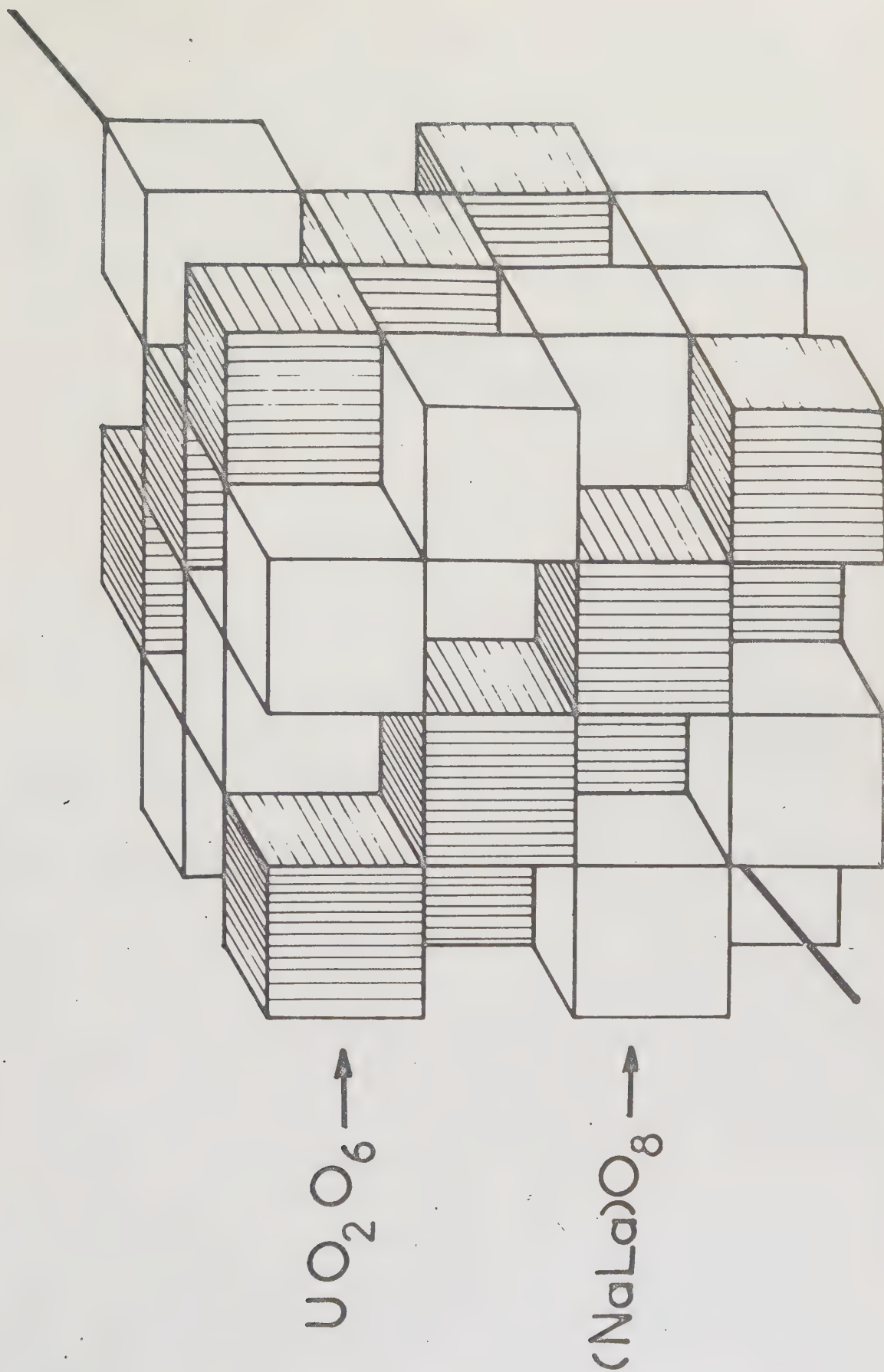


Figure 32 b

Relation de la structure $R\bar{3}m$ de $\text{Na}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{UO}_4$ avec la structure fluorine.
 Les polyèdres UO_2O_6 sont déformés par étirement suivant l'axe (111) avec
 formation de liaison UO_2^{2+}

Nous avons étudié le système NaLaU_2O_8 - $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ pour vérifier l'existence de phases $\bar{R}3m$ à lacunes désordonnées. Les composés sont étudiés après traitement thermique de mélanges appropriés, à 800°C , suivi d'un refroidissement normal. La figure 33 montre les résultats obtenus.

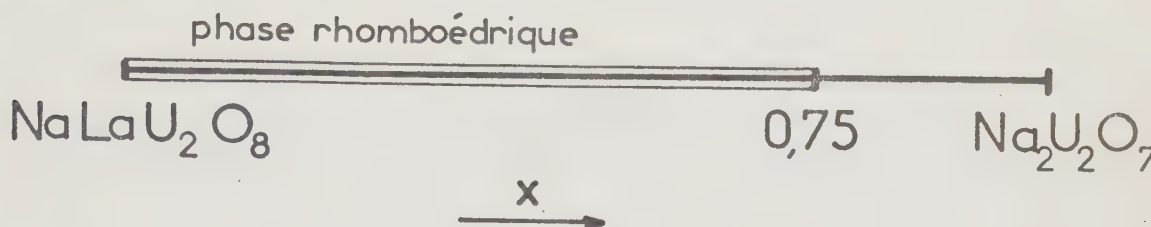


Figure 33

On constate l'existence de phases $\bar{R}3m$ déficitaires en anions, mais contenant l'uranium au seul degré d'oxydation 6, et ceci dans un grand domaine de composition. Le domaine rhomboédrique $\text{Na}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{U}_2\text{O}_{8-x}$ s'étend de $x = 0$ à $x = 0,75$. Il est à remarquer que la limite $x = 0,75$ est difficile à évaluer du fait de la ressemblance des diffractogrammes de rayons X des composés.

III - LES SYSTEMES AVEC Ln = Nd, Sm, Eu

1°) Résultats expérimentaux

Nous n'avons pu préparer les composés stoechiométriques NaLnU_2O_8 pour $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$. En effet, le traitement thermique des mélanges conduit à l'obtention d'une phase rhomboédrique, mais contenant toujours en addition des mélanges d'oxydes ; il est impossible de faire entrer en réaction ces derniers.

Ces phases rhomboédriques $\bar{R}3m$, isotypes de NaLaU_2O_8 , sont en fait des espèces non-stoechiométriques $\text{Na}_{1+x}\text{Ln}_{1-x}\text{U}_2\text{O}_{8-x}$ apparaissant dans les systèmes NaLnU_2O_8 - $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$. L'étude est réalisée à 800°C par traitement de quantités calculées de Na_2CO_3 , Ln_2O_3 et UO_{3+x} . La figure 34 montre les résultats obtenus quand $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$ et Eu .

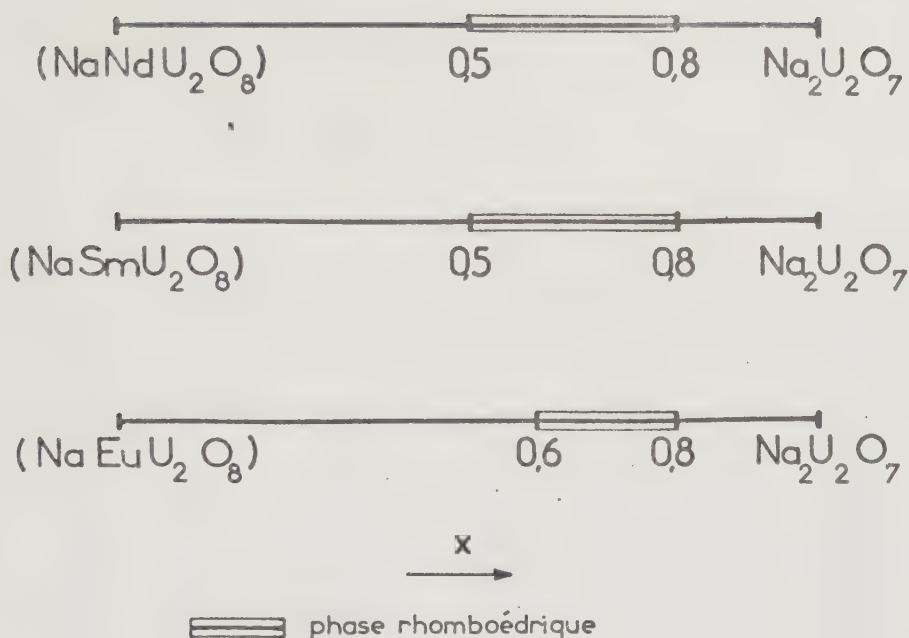


Figure 34

Le domaine rhomboédrique $R\bar{3}m$ s'étend de $x = 0,5$ à approximativement $x = 0,8$ pour $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$. Pour $\text{Ln} = \text{Eu}$, il s'étend de $x = 0,6$ à $x \approx 0,8$. Avant la limite inférieure ($x = 0,5$ ou $0,6$), le système est polyphasique : il comprend la phase $R\bar{3}m$ et un oxyde mixte de terres rares et d'uranium, de type fluorine. Au-delà de $x = 0,80$, le domaine est monophasique, mais orthorhombique ; la limite supérieure des domaines est très difficile à préciser du fait des analogies de diagrammes X des deux phases. Dans les tableaux XXII, XXIII et XXIV est donnée l'indexation du diagramme de poudre correspondant aux limites inférieures.

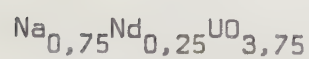
2°) Etude structurale de quelques phases rhomboédriques

a) Caractérisation

Pour vérifier l'isotypie de ces phases avec $\text{Na}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{UO}_4$, nous avons entrepris l'étude structurale de quelques composés dont les paramètres de maille sont donnés dans le tableau XXV.

Comme les composés ne présentent aucune surstructure due à un ordre $\square - \text{O}$, ou $\text{Na} - \text{Ln}$, nous les avons traités dans l'hypothèse d'un désordre.

TABLEAU XXII



hkl	d _{obs}	d _{calc}	I/I ₀
111	5,890	5,879	82
100	3,366	3,367	55
110	3,196	3,196	100
222	2,940	2,939	28
211	2,709	2,707	41
221	2,459	2,459	13
322	2,031	2,030	9
$\bar{1}10$	1,9803	1,9801	34
333	1,9593	1,9595	4
210	1,8762	1,8765	21
332	1,8547	1,8544	23
$\bar{1}\bar{1}1$	1,7068	1,7068	8
200	1,6836	1,6833	14
321	1,6420	1,6422	31
220	1,5981	1,5982	10
433	1,5689	1,5683	13
311	1,5427	1,5422	3
444	1,4691	1,4696	3
443	1,4523	1,4524	5
331	1,4165	1,4176	3
432	1,3930	1,3928	8
422	1,3535	1,3535	8
$\bar{2}10$	1,2925	1,2927	4
$\bar{2}11$	1,2828	1,2824	10
544	1,2623	1,2615	2
310	1,2435	1,2436	6

TABLEAU XXIII



hkl	d _{obs}	d _{calc}	I/I ₀
111	5,836	5,839	85
100	3,361	3,361	54
110	3,189	3,189	100
222	2,921	2,919	32
211	2,701	2,697	43
221	2,449	2,449	14
322	2,020	2,020	10
$\bar{1}10$	1,9754	1,9762	36
333	1,9466	1,9466	4
210	1,8719	1,8719	22
332	1,8449	1,8447	24
$\bar{1}11$	1,7044	1,7048	8
200	1,6802	1,6811	15
321	1,6384	1,6380	31
220	1,5962	1,5954	9
433	1,5602	1,5608	14
311	1,5380	1,5383	4
444	1,4604	1,4601	3
443	1,4445	1,4440	5
331	1,4122	1,4128	3
432	1,3875	1,3869	9
422	1,3480	1,3484	9
$\bar{2}10$	1,2906	1,2903	3
$\bar{2}11$	1,2792	1,2797	11
544	1,2541	1,2539	2
310	1,2411	1,2408	7

TABLEAU XXIV



hkl	d _{obs}	d _{calc}	I/I ₀
111	5,875	5,869	89
100	3,366	3,366	62
110	3,198	3,195	100
222	2,936	2,935	28
211	2,705	2,705	44
221	2,455	2,457	14
322	2,026	2,028	10
$\bar{1}10$	1,9795	1,9795	36
333	1,9568	1,9565	4
210	1,8755	1,8758	21
332	1,8519	1,8523	22
$\bar{1}11$	1,7062	1,7063	8
200	1,6836	1,6828	14
321	1,6404	1,6412	28
220	1,5976	1,5975	9
433	1,5665	1,5664	12
311	1,5413	1,5414	3
444	1,4671	1,4674	3
443	1,4507	1,4505	5
331	1,4169	1,4167	2
432	1,3909	1,3915	8
422	1,3515	1,3525	7
$\bar{2}10$	1,2924	1,2924	3
$\bar{2}11$	1,2818	1,2821	10
544	1,2600	1,2598	2
310	1,2430	1,2432	6

TABEAU XXV

Composés	a	α	d _{exp}	d _{calc} (Z = 1)
Na _{0.75} Nd _{0.25} UO _{3.75}	6,307 (1)	36°59 (1)	6,95	7,30
Na _{0.75} Sm _{0.25} UO _{3.75}	6,270 (1)	36°75 (1)	7,14	7,42
Na _{0.8} Sm _{0.2} UO _{3.70}	6,268 (1)	36°75 (1)		
Na _{0.8} Eu _{0.2} UO _{3.70}	6,299 (1)	36°63 (1)	7,05	7,21

b) Etude structurale

L'enregistrement des intensités et le traitement des données ont été effectués dans les mêmes conditions que pour Na_{0,5}La_{0,5}UO₄, en utilisant les mêmes positions cristallographiques du groupe R $\bar{3}m$.

Le tableau XXVI donne les valeurs des intensités observées et calculées. Dans le tableau XXVII figurent les résultats concernant les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique après plusieurs cycles d'affinement.

Ces résultats confirment donc l'isotypie de ces phases déficitaires en oxygène avec Na_{0,5}La_{0,5}UO₄ et CaUO₄. Ils rappellent les phénomènes de non-stoechiométrie apparaissant en-deçà de la composition idéale MX₂ du type fluorine. On connaît en effet de nombreuses phases MX_{2-x}, déficitaires en anions, présentant une symétrie macroscopique cubique (33).

Il est intéressant de noter que la liaison U-O du groupement UO₂²⁺ est d'autant plus courte que les substitutions Na/Ln sont grandes. Par exemple, dans Na_{0,5}La_{0,5}UO₄, la distance U-O est de 1,89 Å alors que dans Na_{0,8}Eu_{0,2}UO_{3,70} la distance U-O est de 1,77 Å. On sait que les oxygènes du groupement UO₂²⁺ sont liés et sollicités par le couple Na,Ln en position (1b) : la charge du cation moyen est de 2+ dans

TABLEAU XXVI

	$\text{Na}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{UO}_{3,75}$		$\text{Na}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{UO}_{3,75}$	
hkl	I_{obs}	I_{calc}	I_{obs}	I_{calc}
111	112273	96300	110491	96740
100	75450	65902	70581	65867
110	137463	138788	129765	142390
222	39113	40175	41195	39046
211	56429	53554	55650	53254
221	17619	15611	18676	16093
322	12772	9919	12598	9215
110	52404	61420	52873	61235
333				
210	59909	61960	59190	61772
332				
111	10385	9243	9497	8983
200	19979	20043	19306	20214
321	42118	38644	40911	37689
220	13612	11945	12108	11780
433	17380	15625	17689	15396
311	4641	4427	4708	4353
444	4692	4382	4627	4191
443	6641	6446	6924	6480
331	3640	3462	3529	3182
432	11589	12593	11455	11653
422	11169	10211	11480	10180
210	19810	21526	18325	21063
112				
544	2414	2005	2829	1917
310	8810	10081	8585	9824
442	6221	6251	6128	6108
320	3796	4265	3934	4060
554	21296	20309	21499	19580
543				
555				
533				
421	3629	3707	8180	9537
211	4566	6290		
122	15734	14727	15706	14284
300				
431	9541	9390	9443	8984
330				
411	11316	10650	11219	10006
553				
655				
532	9766	8634	4955	4313
644				
654				
542				
220				
665	4955	4313	4955	4313
441				
522				
113				
666				

TABLEAU XXVI (suite)

	$\text{Na}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{UO}_{3,7}$		$\text{Na}_{0,8}\text{Eu}_{0,2}\text{UO}_{3,7}$	
hkl	I _{obs}	I _{calc}	I _{obs}	I _{calc}
111	128120	108730	116514	113496
100	75684	72346	80488	73641
110	130692	141388	130615	137415
222	12722	38379	36980	38364
211	56269	53594	57529	53346
221	19889	16910	18501	15756
322	13842	9469	12690	9301
110 }	53784	60986	52160	59510
333 }				
210 }	59909	61647	56114	58687
332 }				
111	9832	9370	10130	9048
200	18565	19844	18144	18681
321	38423	36739	36576	35160
220	11943	11628	12272	11015
433	17709	15140	16012	14510
311	4933	4356	4218	3900
444	4507	4337	4307	4353
443	6793	6593	6655	6036
331	3183	3118	3314	2876
432	11938	11769	11090	11413
422	10580	9584	9376	8588
210 }	17865	20590	16959	18773
112 }				
544	2583	1951	1952	1772
310	8634	9539	8062	8653
442	5959	5925	5640	5442
320	3714	3881	3485	3316
554 }	20829	19415	18284	17934
543 }				
555 }				
533 }				
421 }	7777	9121	7612	7938
211 }				
122 }				
300 }	15273	13516	12445	11814
431 }				
330 }				
411 }	8258	8563	7425	7526
553 }				
655 }				
532 }	9984	9710	9501	8428
644 }				
654 }				
542 }	9204	9100	8409	7755
220 }				
665 }				
441 }	7885	8950	6140	7687
522 }				
113 }				
666 }	4431	4032	3096	3451

TABLEAU XXVII

		$\text{Na}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{UO}_{3.75}$	$\text{Na}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{UO}_{3.75}$	$\text{Na}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{UO}_{3.70}$	$\text{Na}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{UO}_{3.70}$
a (Å)		6,307 (1)	6,270 (1)	6,268 (1)	6,299 (1)
α (°)		36,592 (7)	36,746 (11)	36,756 (13)	36,634 (9)
U	1 a	x 0 0,97 (-) (16)	0 1,11 (-) (13)	0 1,31 (-) (14)	0 1,64 (-) (10)
Na,Ln	1 b	x 0,5 (-) 1,68 (54)	0,5 (-) 1,48 (59)	0,5 (-) 1,07 (43)	0,5 (-) 1,01 (39)
O _I	2 c	x 0,1055(40) 3,0 (-)	0,1013(11) 3,0 (-)	0,1016(37) 3,0 (-)	0,1005(31) 3,0 (-)
O _{II}	2 c	x 0,3482(43) 3,0 (-)	0,3509(47) 3,0 (-)	0,3490(41) 3,0 (-)	0,3454(35) 3,0 (-)
$d_{\text{U-OI}}$		1,86 (7)	1,83 (8)	1,78 (6)	1,77 (5)
$d_{\text{U-OII}}$		2,30 (7)	2,30 (8)	2,30 (6)	2,29 (5)
$d_{\text{M-O}}$		2,68 (7)	2,61 (8)	2,65 (7)	2,72 (5)
R		7,8 %	9,4 %	7,7 %	7,5 %
Rp		9,7 %	10,9 %	9,4 %	8,6 %

$\text{Na}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{UO}_4$, comme dans CaUO_4 où ce cation est Ca^{2+} . Par contre, dans $\text{Na}_{0,8}\text{Eu}_{0,2}\text{UO}_{3,70}$ la charge moyenne du site (1b) est 1,4+. On conçoit donc que le champ électrostatique créé par le cation en position (1b), qui attire les oxygènes de UO_2^{2+} , soit plus grand dans le cas de $\text{Na}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{UO}_4$ et CaUO_4 que dans le cas de $\text{Na}_{0,8}\text{Eu}_{0,2}\text{UO}_{3,70}$. Ceci peut expliquer la différence notable entre les liaisons U-O_I .

IV - CARACTERISATION INFRAROUGE

Tous les composés étudiés sont de couleur jaune-orangé et les études structurales ont montré l'existence de deux liaisons courtes U-O indiquant l'existence du cation uranyle.

Nous avons voulu vérifier la présence, dans le solide, de l'entité UO_2^{2+} par spectrométrie infrarouge.

La figure 35 représente les spectres de quelques composés. Par analogie avec les résultats de P. CAILLET et R. BROCHU (34) sur les uranates alcalino-terreux, et ceux de H.R. HOEKSTRA (35) sur les uranates alcalins, nous pouvons attribuer les bandes dans la région $700\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ à la vibration ν_a antisymétrique de UO_2^{2+} , et éventuellement à la vibration ν_s symétrique.

Les bandes dans la région $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ sont attribuables aux vibrations U-O_{II} entre l'atome d'uranium et les oxygènes, à environ $2,30\text{ \AA}$. Les bandes les plus basses sont difficiles à attribuer avec certitude. Les fréquences UO_2^{2+} sont assez basses par rapport à celles trouvées dans les halogénures d'uranyle où ν_a se situe aux environs de 920 cm^{-1} pour des liaisons U-O_I comprises entre $1,70$ et $1,75\text{ \AA}$. Cet abaissement de fréquence montre que le vibreur UO_2^{2+} est très lié au réseau et semble très affecté par la charge portée par le site (1b) qui modifie de façon sensible la distance U-O , donc la fréquence de vibration.

Cette étude sommaire permet donc de conclure à la présence d'entité UO_2^{2+} à l'intérieur du solide, en bon accord avec l'étude structurale.

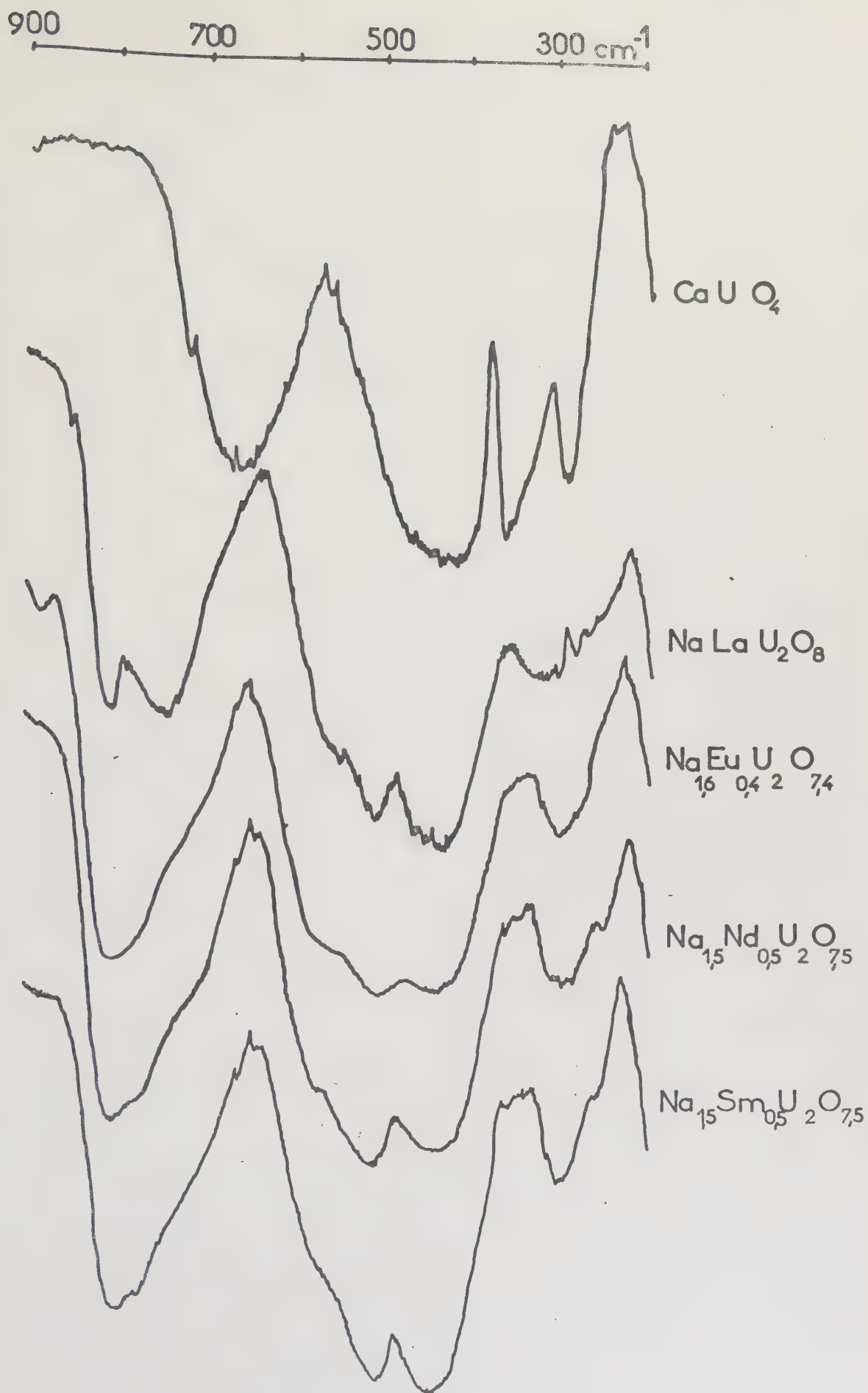


Figure 35

CONCLUSION

Dans cette étude, nous avons donc mis en évidence une famille d'uranates de sodium et de lanthanides, isotype de CaUO_4 . Une étude structurale nous a permis de déterminer la position des atomes d'oxygène dans la maille et de calculer la distance U-O du groupement uranyle. Les valeurs obtenues sont en bon accord avec celles trouvées dans la littérature.

C O N C L U S I O N

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de divers systèmes contenant de l'uranium dans des états de valence III, IV et VI.

Tout d'abord, nous avons mis en évidence deux nouveaux composés de l'uranium trivalent : UZrF_7 et $\text{UZr}_2\text{F}_{11}$. UZrF_7 , isotype des fluoro-zirconates de lanthanides, cristallise dans un système monoclinique où l'uranium trivalent se trouve en coordinence 8. Ces deux composés, ainsi que les solutions solides qu'ils forment en dissolvant du ZrF_4 , s'oxydent lentement à l'air. Nous n'avons pu synthétiser $\text{UZr}_3\text{F}_{15}$, composé qui est signalé dans la littérature.

Ensuite, par analogie avec le système précédent, nous avons fait l'étude du système $\text{LnF}_3\text{-UF}_4$, afin de voir s'il était possible d'obtenir des composés du type LnUF_7 . Nous avons mis en évidence une série de phases $\text{Ln}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{3+x}$ n'existant qu'avec les lanthanides de faible rayon ionique, c'est-à-dire du dysprosium au lutécium. Les composés LnUF_7 n'existant qu'avec Lu, Yb, Tm et Y ne peuvent être considérés que comme un des termes de la solution solide $\text{Ln}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{3+x}$, et non comme une famille de composés définis. Nous n'avons pu obtenir de

monocristaux malgré de nombreuses tentatives, car ces phases se décomposent par refroidissement lent lors du passage de l'état liquide à l'état solide.

Partant du fait que l'oxyde de thorium peut dissoudre du tétrafluorure ThF_4 , nous avons entrepris l'étude du ternaire ThO_2 - UO_2 - UF_4 . Ceci nous a amené à étudier tout d'abord le système ThO_2 - UF_4 dans lequel nous avons mis en évidence une solution solide fluorine $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_{2(1-x)}\text{F}_{4x}$ correspondant à la dissolution de UF_4 dans ThO_2 . Nous avons précisé le mécanisme de destruction de cette solution et déterminé la nature des phases tout au long du système. Pour expliquer certaines anomalies constatées dans le système précédent, nous avons été amené à étudier le binaire ThOF_2 -(UOF_2) : nous avons constaté l'existence d'une solution solide $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{OF}_2$ correspondant à la dissolution de l'oxyfluorure inconnu (UOF_2) dans ThOF_2 . Nous proposons un mécanisme de destruction de la phase limite $\text{Th}_{0,8}\text{U}_{0,2}\text{OF}_2$ en admettant une attaque de cette dernière par le seul UF_4 . Cette hypothèse est bien vérifiée, mais est certainement idéalisée, car les réactions à l'état solide peuvent être plus complexes en raison des possibilités d'échange $\text{Th}^{4+} \rightleftharpoons \text{U}^{4+}$ entre les types structuraux MO_2 , MOF_2 et MF_4 . L'étude du ternaire ThO_2 - UO_2 - UF_4 nous a permis de déterminer la solubilité de UF_4 dans la solution solide cubique $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$, et de préciser le domaine d'existence des différentes phases cristallographiques.

Nous nous sommes intéressés à l'étude des systèmes contenant de l'uranium hexavalent. Nous avons synthétisé un nouveau composé $\text{CaU}_2\text{O}_6\text{F}_2$, isotype de U_3O_8 , dans lequel nous avons mis en évidence un ordre Ca-U et le groupement UO_2^{2+} .

Enfin, nous avons isolé une nouvelle famille d'oxydes contenant l'uranium au degré d'oxydation VI : les uranates de sodium et de lanthanides. Nous avons déterminé, par une étude structurale sur poudre, la distance des liaisons U-O dans ces composés. Ces distances en bon accord avec l'existence d'un motif UO_2^{2+} , seraient beaucoup plus précises si la détermination structurale avait été faite aux neutrons.

ANNEXE

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - PRODUITS DE DEPART

- Le zirconium métallique est un produit KOCH-LIGHT.
- Le tétrafluorure de zirconium ZrF_4 est un produit UGINE-KUHLMAN purifié par sublimation sous vide, à $800^\circ C$.
- L'uranium métallique et le fluorure d'uranyle anhydre nous ont été fournis par le C.E.A.
- Le tétrafluorure d'uranium UF_4 est un produit MERCK, ainsi que Na_2CO_3 .
- L'oxyde de thorium ThO_2 est obtenu par calcination, à $700^\circ C$, à l'air, de l'oxalate de thorium.
- L'oxyde d'uranium UO_2 est obtenu par réduction, à $1200^\circ C$, sous hydrogène, de l'oxyde U_3O_8 .
- Le tétrafluorure de thorium ThF_4 est un produit PECHINEY.
- Les fluorures de lanthanides LnF_3 sont obtenus en traitant, par NH_4F , HF , des oxydes Ln_2O_3 fournis par RHONE-PROGIL.
- L'uranate de calcium $CaUO_4$ est préparé par chauffage, à $1000^\circ C$, sous oxygène, de mélanges calculés de U_3O_8 et $CaCO_3$.

II - METHODE DE PREPARATION

Les réactions sont effectuées, soit en tubes scellés, soit en nacelles.

Dans le cas où nous avons utilisé des tubes scellés, ceux-ci sont, soit en nickel (épaisseur 1 à 1,5 mm), soit en or. Dans ce cas le tube métallique est lui-même placé dans un tube de silice scellé pour établir une contre-pression. Les tubes de nickel scellés sous argon permettent de chauffer jusqu'à 1100° C des mélanges contenant du ZrF_4 , en dépit de la forte tension de vapeur de celui-ci aux températures élevées. Les tubes sont généralement trempés après réaction.

III - DOSAGES

1°) Dosage du fluor

Nous avons utilisé la technique de pyrohydrolyse. L'oxyfluorure ou fluorure à analyser, contenu dans une nacelle de platine, est chauffé à 1000° C, sous courant d'azote et de vapeur d'eau. Le tube réactionnel est en nickel. L'acide fluorhydrique libéré est dosé par de la soude N/10.

Dans tous les cas, le produit obtenu après pyrohydrolyse est un mélange d'oxydes. La différence de poids permet de recouper le dosage acidimétrique du fluor.

2°) Dosage oxydimétrique

Le composé à analyser est mis en solution par une attaque de H_2SO_4 concentré. Après dilution, on ajoute une quantité connue de $K_2Cr_2O_7$. Le bichromate oxyde le composé et l'excès est dosé par une solution titrée de sel de Mohr en présence de diphenyl amine sulfonate de baryum en milieu phosphorique.

IV - DENSITE

Nous avons opéré, soit par picnométrie dans le diethyl ortho-

phtalate soit par poussée hydrostatique dans le tétrachlorure de carbone. Dans les deux cas, la poudre subit un dégazage sous vide avant le mouillage.

IV - ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

1°) Les diagrammes Debye-Scherrer ont été obtenus :

- soit sur film, en utilisant des chambres PHILIPS 360 mm avec la radiation $K\alpha$ du cuivre. L'utilisation du diagramme en retour permet une détermination précise des paramètres pour les composés cubiques.
- soit sur goniomètre CGR associé au générateur Théta 60.

2°) Mesures d'intensité

L'enregistrement est effectué sur une baie de comptage SIEMENS. L'échantillon, monté au centre d'une platine goniométrique CGR, reçoit un faisceau de rayons X diffracté par un monochromateur AEG à lame de quartz ; ce faisceau diffracté est reçu par un compteur à scintillations (scintibloc SIEMENS à cristal de NaI dopé au thallium). Le compteur se déplace à vitesse angulaire constante ($1^\circ/20$ mn), et l'intensité mesurée est imprimée périodiquement (période 2 mn, soit $0,1^\circ$), l'ensemble de comptage étant remis à zéro entre deux mesures.

L'enregistrement ainsi obtenu est ensuite exploité de la manière suivante : les résultats correspondant à une même raie de diffraction sont sommés, et le fond continu (moyenne du fond continu avant et après la raie mesurée pendant le même temps) est retranché. Les raies de diffraction dont les bases se chevauchent sont sommées et traitées ensemble.

Pour chaque composé, nous avons effectué au minimum trois enregistrements et les intensités utilisées représentent la moyenne de ces résultats.

3°) Méthode d'affinement

Nous avons utilisé un programme d'affinement par moindres carrés que nous avons mis au point en collaboration avec J. PANNETIER et H. L'HELGOUALCH. Il permet de placer dans un même site deux types

d'atomes. Les intensités mesurées sont corrigées du facteur de Lorentz-polarisation :

$$F_{hkl}^2 = \frac{I_{hkl} \text{ obs}}{L.P.}$$

L'affinement consiste à minimiser la fonction $\sum_{hkl} \omega_{hkl} (F_{\text{obs}}^2 - F_{\text{cal}}^2)^2$ où ω_{hkl} représente la pondération.

A la fin de l'affinement, nous déterminons les facteurs de reliabilité :

$$R = \frac{\sum |F_{\text{obs}}^2 - F_{\text{cal}}^2|}{\sum F_{\text{obs}}^2} \quad \text{et} \quad R_P = \left| \frac{\sum \omega (F_{\text{obs}}^2 - F_{\text{cal}}^2)^2}{\sum \omega (F_{\text{obs}}^2)^2} \right|^{1/2}$$

V. - ABSORPTION INFRAROUGE

Nous avons utilisé un spectrographe BECKMAN IR 12 à double faisceau qui permet l'étude entre 2,5 et 50 microns (4000 à 200 cm^{-1}).

Le composé finement broyé est mis en suspension dans le Nujol et est ensuite placé entre deux lames d'iodure de césium.

VI. - MESURES MAGNETIQUES

Les mesures de susceptibilité magnétique sont effectuées dans un montage fonctionnant d'après la méthode de Faraday : la susceptibilité spécifique χ_s est déterminée par comparaison avec la susceptibilité χ_o du sel de Mohr considéré comme substance étalon. De 85° K à 300° K, les mesures sont faites sous pression d'hélium à 500 mm de mercure dans un cryostat à azote liquide à chauffage interne. Une balance Cahn électromagnétique permet une précision de l'ordre de 1/100 sur les valeurs de forces. L'électro-aimant alimenté par un redresseur stabilisé permet de travailler jusqu'à 8000 gauss.

B I B L I O G R A P H I E

- 1) G.D. BRUNTON, H. INSLEY, T.N. Mc VAY et R.E. THOMA - ORNL 3761 (1965)
- 2) R.E. THOMA, H.A. FRIEDMAN et R.A. PENNEMAN - J. Am. Chem. Soc. 88, 2406 (1966)
- 3) M. POULAIN, M. POULAIN et J. LUCAS - J. Solid State Chem. 8, 132 (1973)
- 4) R.A. PENNEMAN, R.R. RYAN et A. ROSENZWEIG - Communication personnelle
- 5) R. BROCHU - Thèse de doctorat d'Etat, Rennes (1973)
- 6) R.D. SHANNON et C.T. PREWITT - Acta Cryst. B25, 925 (1969)
- 7) M. BERGER et M.J. SIENKO - Inorg. Chem. 6(2) 324 (1967)
- 8) P. HANDLER et C.A. HUTCHISON - J. Chem. Phys. 25, 1210 (1956)
- 9) W. TRZEBIATOWSKI et P.W. SELWOOD - J. Am. Soc. 72, 4504 (1950)
- 10) J.K. DAWSON - J. Chem. Soc. 429 (1951)
- 11) C.A. HUTCHISON et C.M. HERZFELD - J. Chem. Phys. 23, 1650 (1955)
- 12) C.A. HUTCHISON et G.A. CANDELA - J. Chem. Phys. 30, 246 (1959)
- 13) B. JEWOSKA-TRZEBIATOWSKA - J. Chem. Phys. 60, 843 (1963)
- 14) R.W. D'EYE - J. Chem. Soc. 196 (1958)

- 15) J.P. RANNOU et J. LUCAS - Mat. Res. Bull. 4, 443 (1969)
- 16) E. SLOWINSKI et N. ELLIOT - Acta Cryst. 5, 768 (1952)
- 17) W.A. LAMBERTSON, H.H. MUELLER et F.H. GUNZEL - J. Am. Ceram. Soc. 36, 397 (1953)
- 18) I. COHEN et R.M. BERMAN - J. Nucl. Mat. 18, 77 (1966)
- 19) J.K. DAWSON - J. Chem. Soc. 2889 (1951)
- 20) D. BROWN - "Halides of the lanthanides and actinides" A. Wiley Interscience publications (1968)
- 21) K.C. SATPATHY et B. SAHOO - Indian J. Chem. 5, 278 (1967)
- 22) J.A. CHRISTENSEN - "UO₂-ThO₂ Phases Studies" H.W. 76559, Hanford works 115 (1963)
- 23) W.H. ZACHARIASEN - Acta Cryst. 1, 277 (1948)
- 24) P. PASCAL - "Nouveau Traité de Chimie Minérale" Masson, tome XV, 582 (1967)
- 25) R. HERAK - Acta Cryst. B25, 2505 (1969)
- 26) B.O. LOOPSTRA - Acta Cryst. 17, 651 (1962)
- 27) W.H. ZACHARIASEN - Acta Cryst. 1, 281 (1948)
- 28) J.G. ALLPRESS - J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 1521 (1965)
- 29) H.G. DIEHL et C. KELLER - J. Solid State Chem. 3, 621 (1971)
- 30) E.A. AIKTEN et R.A. JOSEPH - J. Phys. Chem. 70, 1090 (1966)
- 31) B.O. LOOPSTRA et H.M. RIETVELD - Acta Cryst. B25, 787 (1969)
- 32) M.T.P. International Review of Science - Lanthanides and Actinides Inorganic Chemistry, vol. 7, Butterworths University Park Press 53 (1972)
- 33) Non stoichiometric compounds. Advances in Chemistry, series 39, 66 (1963)
- 34) P. CAILLET et R. BROCHU - Bull. Soc. Chim. Fr. 1, 41 (1970)
- 35) H.R. HOEKSTRA - J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 801 (1965)

VU :

Le Président de la Thèse

VU :

Le Directeur de Thèse

VU et APPROUVE

RENNES, le

Le Directeur de l'U.E.R.

VU pour autorisation de soutenance

RENNES, le

le Président de l'Université de RENNES

C. CHAMPAUD

